

Die K-Emissions- und Absorptionsspektren von Silicium

von

HERMANN KRÄMER

1961

DIE K - EMISSIONS - UND
ABSORPTIONSSPEKTREN
VON SILICIUM

Inaugural - Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Ludwig - Maximilians - Universität München

vorgelegt von

Hermann Krämer

aus

Ulm / Donau

Dezember 1968



- I. Berichterstatter: Prof. Dr. A. Faessler
II. Berichterstatter: *Prof. Dr. F. Bopp*

Tag der mündlichen Prüfung: *22.2.61*

Inhaltsverzeichnis

I.	Einleitung	1
II.	Anregung und Registrierung der Spektren	4
	1. Die Röntgenröhre	4
	2. Die Anregungswahrscheinlichkeit	8
	3. Die Hochspannungsanlage	10
	4. Der Spektrograph	11
	5. Die Justierung des Spektrographen	12
III.	Aufnahme und Auswertung der Spektren	13
	1. Auswahl der Substanzen	13
	2. Die Emissionsspektren	14
	3. Die Absorptionsspektren	15
	4. Die Auswertung der Spektren	17
	5. Der Energieraster	18
IV.	Die $K\alpha$ -Spektren, Ergebnisse und Diskussion	20
	Silicium-Metallverbindungen	23
	Silicium-Kohlenstoffverbindungen	26
	Silicium-Sauerstoffverbindungen	27
	Silicium-Halogenverbindungen	29
V.	Die $K\beta$ -Emissions- und Absorptionsbanden	32
	1. Korrekturen der Spektren	32
	2. Beschreibung der Spektren	36
	a. Das Element, die Spektren von kompaktem und aufgedampftem Silicium	37
	b. Silicium-Metallverbindungen	40
	c. Silicium-Sauerstoffverbindungen	44
	d. Verbindungen mit Elementen der 4. und 7. Vertikalreihe des Periodischen Systems	47
	3. Primäranregung der $K\beta$ -Banden	50
VI.	Diskussion der $K\beta$ -Emissions- und Absorptionsbanden	52
	1. Die Deutung der Spektren	52
	2. Bandenstruktur und Bindungszustand	56
	a. Homöopolare Bindung	56
	b. Ionogene Bindung	57
	c. Die intermediäre Bindung der Si-Oxyde	58
	d. Die Bindung in Molekülkristallen	60
	e. Die Silicium-Metallbindung	61

3. Störungen der normalen Bandenform der Emissionsbanden	66
VII. Zusammenfassung	70
Literaturverzeichnis	74

Mit einem fokussierenden Hochvakuum-spektrographen großer Dispersion wurden die K-Emissions- und Absorptionsbanden des Siliciums in elementarer Form, in den Verbindungen SiC; $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$; SiO_2 und einigen Silikaten; Na_2SiF_6 ; SiBr_4 und in einigen Silicium-Metall-Verbindungen photographisch-photometrisch untersucht. Von allen Substanzen wurde auch das Si K α -Dublett registriert und genau vermessen. Die Anregung sämtlicher Emissionsspektren erfolgte nach der Fluoreszenzmethode. Dazu diente eine neuartige Fluoreszenzstrahlröhre, die die bisherigen Modelle an Lichtstärke übertrifft und zudem den Vorteil hat, daß sich die zu untersuchende Substanz außerhalb des Entladungsraumes befindet.

Beim Si K α -Dublett werden Verschiebungen von -0,1 eV bis +0,9 eV beobachtet. Maßgebend für die Größe der Verschiebung ist im wesentlichen die Elektronegativität des Bindungspartners. Der aus der Lage des Dubletts sich ergebende Ladungszustand bzw. die daraus folgende Bindungsart ist in Einklang mit den physikalisch-chemischen Eigenschaften, soweit diese erkennbar durch die Bindungsart bestimmt sind. - Im Verlauf dieser Untersuchung gelang es, die von den Chemikern seit laßgem gesuchten niederen Oxyde Si_2O ; Si_2O_3 (und wahrscheinlich auch SiO) zu identifizieren.

Die durch Valenzelektronenübergänge entstehenden KB-Emissionsbanden zeigen bei den verschiedenen Verbindungen charakteristische Unterschiede nach Lage und Struktur. Unter Berücksichtigung der Ergebnisse bei der Untersuchung der K α -Spektren und der aus anderen Beobachtungen bekannten oder vermuteten Bindungsart gelang es, den einzelnen Verbindungsgruppen charakteristische Strukturformen der Banden zuzuordnen. Bei einer Reihe von Substanzen, deren Bindungszustand noch wenig bekannt war, z. B. bei Ca_2Si ; CaSi und CaSi_2 ließ sich aus dem Gesamtergebnis der röntgenspektroskopischen Untersuchungen der Bindungscharakter ablesen.

Eine Diskussion der beobachteten KB-Banden zeigt, daß sie durch besondere Anregungszustände im Sinne der Vorstellungen von PARRAT vermutlich nur geringfügig beeinflußt sind.

Die Lage der K-Absorptionskante relativ zu dem hochenergetischen Ende der Emissionsbande wird bezüglich der elektrischen Eigenschaften der Präparate, insbesondere der Halbleitereigenschaften von Si; SiC; Mg_2Si und Ca_2Si diskutiert.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555622_0032

I. Einleitung

Die Emissionsbanden des Röntgenspektrums, welche den Elektronenübergängen aus dem Valenzband in tiefer liegende Röntgenniveaus entsprechen, und die Absorptionsbanden, welche umgekehrt bei Anhebung von inneren Elektronen in äußere unbesetzte Elektronenzustände entstehen, werden bekanntlich nach SKINNER (1) als weitgehend direkte Abbilder der Niveaudichte der besetzten und freien Valenzelektronenzustände gedeutet.

In Wirklichkeit zeigen die Spektren vielfach Strukturcharakteristika, die nichts mit der Niveauverteilung in den Energiebändern zu tun haben können. Ihre Herkunft und ihr Einfluß auf die Spektren ist noch nicht eindeutig geklärt. PARRAT (2) hat darauf hingewiesen, dass solche Strukturen möglicherweise auf eine Umordnung der normalen Elektronenkonfiguration durch die Anregung selbst zurückzuführen sind. Da jedoch die Wahrscheinlichkeit derartiger Prozesse, falls sie überhaupt auftreten, kaum zuverlässig abgeschätzt werden könnte, wäre die Deutung der Spektren im Sinne von SKINNER schwierig und, da die Bandstrukturen zum Teil sehr kompliziert sind, sicher oft recht fragwürdig. Jedenfalls war es außer bei den leichten Metallen bisher nicht möglich, aus den Spektren sichere Aussagen über die Struktur der Energiebänder eines bestimmten Festkörpers zu machen.

Ein Vergleich der Röntgenbanden mit den theoretisch erhaltenen Dichtefunktionen ist vorläufig nicht sehr ergiebig, da die Berechnungen der Energiebänder noch stark voneinander abweichen.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher versucht, einen Zusammenhang zwischen der Bandenform und der Elektronenkonfiguration eines Elements empirisch in der Weise aufzufinden, dass die Banden dieses Elements in einer Reihe verschiedener

Verbindungen untersucht werden, bei denen die Elektronenkonfiguration auf Grund der physikalischen und chemischen Eigenschaften oder aus anderen speziellen Untersuchungen wenigstens in groben Zügen bekannt ist.

Für eine solche Untersuchung schien Silicium aus mehreren Gründen besonders geeignet, abgesehen davon, dass für dieses Element bereits einige zuverlässige Messungen vorliegen.

Zunächst findet man bei Silicium auch für die $K\alpha$ -Linien, die den Elektronenübergängen aus den abgeschlossenen L-Schalen in die K-Schale entsprechen, eine deutliche Bindungsabhängigkeit, die von einfachen Gesetzmäßigkeiten beherrscht wird. Man kann daher die aus den allgemeinen physikalisch-chemischen Eigenschaften gezogenen Folgerungen bezüglich der Bindungsart durch die Vermessung der $K\alpha$ -Spektren unter Umständen wesentlich ergänzen (3), (4).

Ein weiterer Grund für die Wahl des Siliciums bestand darin, daß die Aufnahmebedingungen sehr günstig sind. Einerseits ist die Meßgenauigkeit für diesen Bereich des Periodischen Systems relativ groß, andererseits sind auch die Fluoreszenzausbeute und die Intensität des Bremsspektrums bei den Wellenlängen der Si $K\beta$ -Bande noch so groß, daß die Spektren nach der Fluoreszenzmethode angeregt werden konnten. Das ist von großer Bedeutung, da nur wenige Substanzen thermisch hinreichend stabil sind, um die Erregung mit Kathodenstrahlen ohne Veränderung zu ertragen.

Ferner sind bei Silicium in den letzten Jahren zahlreiche Berechnungen der Energiebänder durchgeführt worden, sodaß bei diesem Element noch am ehesten ein Vergleich der experimentellen Kurven mit den Ergebnissen der Theorie in Frage kommt, wie dies auch aus Messungen von KERN (5) hervorzugehen scheint.

Endlich sprachen auch äußere Gründe für die Wahl des Siliciums: Da im anorganisch-chemischen Institut der Universi-

tät München die Chemie des Siliciums intensiv betrieben wird, konnten geeignete Präparate von dort erhalten werden.

Eine Anregung von Seiten des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität Innsbruck führte zur Untersuchung der Frage, ob sich niedere stabile Oxyde des Siliciums, die seit langem diskutiert werden (6),(7), röntgenspektroskopisch nachweisen lassen. Der Nachweis einer Verbindung läßt sich unter günstigen Umständen durch genaue Bestimmung der Wellenlängen der $K\alpha$ -Linien eines der Bindungspartner auch dann erbringen, wenn die Substanz nicht kristallisiert ist und deshalb die Identifizierung mit Hilfe des Debye-Scherrer-Diagramms nicht möglich ist.

II. Anregung und Registrierung der Spektren

1. Die Röntgenröhre

Von den bekannten zerlegbaren Fluoreszenzstrahlröhren hat sich die Konstruktion von Alexander Faessler (8) als besonders lichtstark erwiesen. Strahler und Kathode befinden sich bei ihr etwa in einer Ebene, die in geringem Abstand gegenüber der Anodenfläche steht. Da selbst bei sehr gutem Vakuum noch Restgasatome durch die Kathodenstrahlen ionisiert werden, gelangen bei dieser Anordnung positive Ionen zum Strahler und rufen in den Substanzen unter Umständen infolge ihrer großen Geschwindigkeit Veränderungen hervor.

Um diesen Nachteil zu vermeiden, wurde diese Röhre zu Beginn der Untersuchungen in wesentlichen Teilen umgebaut.

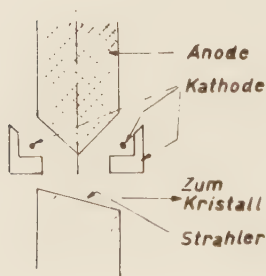


Abb. 1
Schema der Röntgenröhre

Aus Abbildung 1 (Schema) und Abbildung 2a (Konstruktion) gehen ihre wichtigsten Elemente hervor. Die Sekundärstrahlen gelangen wie bisher - durch die Geometrie bedingt - in einer zur Primärstrahlung senkrechten Richtung zum Kristall. Der Winkel zwischen Strahlerfläche und der Sekundärstrahlrichtung wurde möglichst klein gemacht, so daß auch bei großen Strahleroberflächen die gesamte unter 90° zur Primärstrahlrichtung emittierte Sekundär-

strahlung zum Kristall, dessen Höhe vorgegeben ist, gelangt. (Vorversuche hatten gezeigt, daß das Lambert'sche Gesetz für die Silicium K-Strahlung noch merkliche Bedeutung hat.) Der Sekundärbrennfleck ist 24 mm tief, seine Höhe beträgt in Richtung Kristall 5 mm, das entspricht einem Abstrahlwinkel

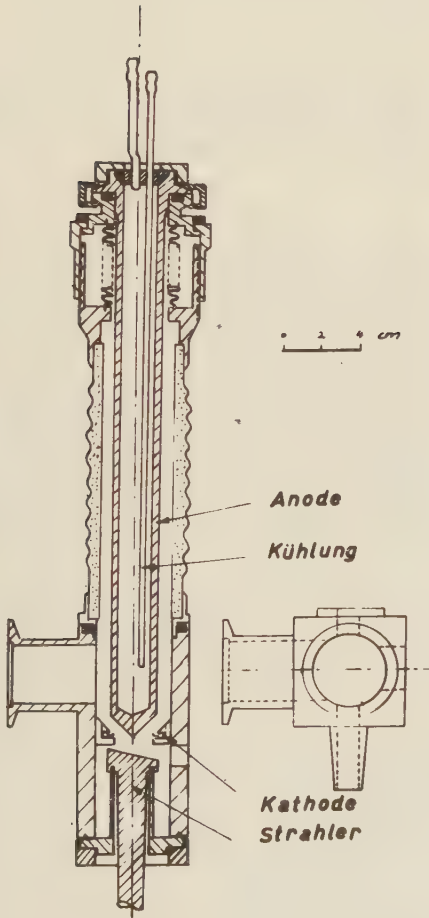


Abb. 2a
Die Fluoreszenzstrahlröhre

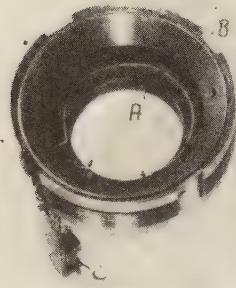


Abb. 2b
Die Kathode, A = Heiz-
draht, B = Kontermutter
C = Stromzuführung

von 15° . Der Strahler, in dessen aufgerauhte Oberfläche die Substanzen eingerieben werden, ist außerdem 25 mm breit. Damit soll es möglich sein, eine relativ große Öffnung des Spektrometerkristalls voll auszuleuchten.

In der in Figur 1 skizzierten Anordnung von Kathode und Anode befindet sich der Strahler außerhalb des Entladungsraumes und ist daher sehr wirksam vor Partikelbeschuß geschützt.

Die Kathode

Die Kathode ist ringförmig ausgebildet und steht unmittelbar gegenüber der kegelförmigen Anode, also zwischen Strahler und Anode. Der Glühdraht, ein 0,2 mm dicker Wolframdraht, wird von acht 0,5 mm dicken Molybdänhäkchen gehalten, die in einen Glasring eingeschmolzen sind. (Abb. 2b) Der Glasring ist zwischen einen Stahlring und eine Kontermutter eingeklemmt, deren Profil so gedacht ist, daß zwischen ihr und der Anode ein ringförmiger, etwa 4 mm breiter Kanal entsteht, der bei angelegter Hochspannung ein nahezu homogenes elektrisches Feld zwischen Anode und Kathode erzeugt. An der Unterseite des Kathodenringes, durch den die primären Röntgenstrahlen von der Anode zum Strahler gelangen, wurde eine 0,5 mm dicke Aluminiumfolie geklebt, die den Raum zwischen Anode und Sekundärstrahler elektrisch trennt.

Diese Folie, die den Strahlerraum und den Spektrographen auch vom optischen Licht der Kathode abschirmt, ist so reißfest, daß sie der elektrischen Anziehungskraft, obgleich sie nur 4 mm vor der Anodenspitze über eine Öffnung von 20 mm Durchmesser gespannt ist, bis zu 30 kV standhält.

Der Kathodenring ist mit einem Bajonettverschluß in die Röhre eingesetzt und kann mit einem Griff herausgenommen werden, wenn die Röhre für Primäranregung benützt werden soll. Die Stromzuführung für die Kathode erfolgt über einen Federkontakt (Abb. 2b), der auf einen isoliert in die Unterseite des Strahlers eingeführten Metallstift drückt. Der Hochvakuumstutzen für die Röhre ist an den Entladungsraum angelötet.

Strahlerraum und Entladungsraum sind vakuumtechnisch durch vier schmale Kanäle verbunden, die in den Kathodenring eingefräst sind.

Durch die ringförmige Anordnung der Kathode um die kegelförmige Anode entsteht ein erheblich größerer Primärbrennfleck als bei dem früheren Modell; er beträgt ca. 6 cm^2 . Infolgedessen ist die Röhre wesentlich stärker belastbar.

Die Lichtstärke der Röhre

Die Stellung des Strahlers zur Anode ist so vorgegeben, daß die Mantellinien der Kegelanode den unterhalb der Kathode liegenden Strahler gerade nicht mehr treffen. Das bedeutet, daß bei kleinen Öffnungswinkeln, bei welchen die Kegelmantelfläche und der Primärbrennfleck besonders groß sind, der Abstand zwischen Anode und Strahler relativ weit und daher die Lichtstärke der Röhre verhältnismäßig klein ist. Umgekehrt ist bei großen Winkeln der Brennfleck kleiner und die Lichtstärke größer; d.h., die Belastbarkeit und die Lichtstärke sind bei dieser Konstruktion nur entgegengesetzt zu verändern.

Um den günstigsten Winkel zu ermitteln, wurden verschiedene Anoden mit Öffnungswinkeln zwischen 60° und 100° zusammen mit den entsprechenden Kathodenringen untersucht. Die Anordnung mit einem 90° Winkel, bei der der Abstand Anode-Strahler ca. 6 mm beträgt, erwies sich bei einer Belastung von 2 kW optimal in Bezug auf Intensität und Betriebsstabilität. Lochkameraaufnahmen, die mit der Sekundärstrahlung in Richtung des Kristalls gemacht wurden, zeigten, daß der Strahler bei dieser Anordnung - die auch für die nachstehenden Untersuchungen benutzt wurde - vollständig und gleichmäßig von der primären Röntgenstrahlung ausgeleuchtet wird.

Der Sekundärstrahler

Die Konstruktion des Sekundärstrahlers ist aus Abb. 2a ersichtlich. Ein langer, 16 mm dicker Kupfer-Rundstab trägt an seinem oberen Ende den $24 \times 25 \text{ mm}^2$ großen Strahler. Der Stab wurde am Strahler in einen Hohlzylinder von 0,5 mm Wandstärke und

18 mm Durchmesser eingelötet, der aus stark siliciertem Stahl gedreht war. Der untere Teil des Zylinders sitzt auf einer planen, durch den Kupferstab durchbrochenen Platte, die mit vier Schrauben an die untere Röhrenöffnung angeschraubt wird und damit die Röhre abschließt. Als Dichtung dient eine von HINTERBERGER (9) angegebene Metalledichtung. Sie kommt so zustande, daß ein Ringkeil auf der eben beschriebenen Platte in eine Ringnut gepreßt wird, die in den Röhrenkörper gedreht ist. Dazwischen liegt eine 0,2 mm dicke Aluminiumfolie. Damit wurden Vakua von 10^{-5} torr erreicht.

Die Konstruktion des Strahlers ist so gedacht, daß der Präparatsträger für besondere Versuche stark gekühlt werden kann. Der Kupferstab reicht dann als Kühlfinger in ein Kältebad oder in flüssige Luft. Da der Wärmefluß durch den Stahlzylinder sehr viel geringer ist als in dem Kupferstab, ist der Temperaturgradient zwischen Kühlmittel und Strahler nur ein Bruchteil der Temperaturdifferenz zwischen Strahler und dem durch Leitungswasser auf konstanter Temperatur gehaltenen Röhrenkörper. Bei Kühlung mit flüssiger Luft wurde mit einem Thermo- element auf der Strahleroberfläche im stationären Fall eine Temperatur von -150° C gemessen. Der Verbrauch an flüssiger Luft betrug dabei 0,25 l pro Stunde.

In gleicher Weise kann natürlich der Sekundärstrahler über den Kupferstab bis 200° C und mehr erwärmt werden.

2. Die Anregungswahrscheinlichkeit

Aus der vereinfachenden Annahme, daß bei Fluoreszenzanregung die primäre Strahlung nur durch Photoionisationsprozesse, und nicht auch durch Streuung geschwächt wird, erhält man nach einer einfachen Rechnung (10) für die relative Sekundärstrahlintensität - als Funktion von der Wellenlänge der Primärstrahlung -

$$J(\lambda) \sim \omega_q \frac{\lambda / \lambda_i}{1 + \frac{\lambda_i \sin \varphi}{\lambda \sin \psi}}$$

wo ω_0 die Fluoreszenzausbeute

φ der Einfallswinkel der Primärstrahlung

ψ der Ausfallswinkel der Sekundärstrahlung

λ die Wellenlänge der Primärstrahlung

λ_i die Wellenlänge der Sekundärstrahlung ist.

μ ist $\sim \lambda^3$ und $\mu_i \sim \lambda_i^3$, aber noch um die Sprunghöhe S_i an der Absorptionskante verkleinert, da λ_i im Gegensatz zu λ auf der langwelligen Seite der Absorptionskante liegt.

Damit folgt:

$$J(\lambda) \sim \omega_0 \frac{(\lambda/\lambda_i)^4}{(\lambda/\lambda_i)^3 + \frac{\sin \psi}{\sin \varphi} S_i} \quad \text{Gl. 1}$$

d. h. die Intensität der Sekundärstrahlung ist um so größer, je dichter die Wellenlänge der Primärstrahlung an der Absorptionskante des Strahlers liegt.

In Wirklichkeit trägt zur Anregung das gesamte Primärspektrum, also eine kontinuierliche Wellenlängenfolge, bei. Ihre Intensität kann man im Bereich der Si-K-Strahlung über alle Wellenlängen als konstant annehmen, da hier keine geeigneten Diagrammlinien für charakteristische Anregung existieren. Die tatsächliche Sekundärstrahlintensität errechnet sich daher aus dem Integral der letzten Gleichung über alle Wellenlängen des Primärspektrums.

Wenn man $(\lambda/\lambda_i)^3$, das < 1 ist neben $\frac{\sin \psi}{\sin \varphi} S_i$, das für Silicium ungefähr 2 - 3 ist, vernachlässigt, und wenn λ von λ_i bis zu irgendeinem kleinsten Wert λ_0 läuft, so folgt die Gleichung

$$J(\lambda)_{\text{ges}} \sim \frac{1}{\lambda_i^5} [\lambda_i^5 - \lambda_0^5]$$

und daraus folgt schließlich, wenn man λ_0 noch in Bruchteilen von λ_i ausdrückt

$$J_{\text{ges}} \sim 1 - \bar{\lambda}_0^5 \quad \text{Gl. 2}$$

Bild 3 zeigt den Kurvenverlauf nach Gl. 2. Die Ordinate bedeutet die integrale Anregungswahrscheinlichkeit der Fluoreszenzstrahlung durch eine Primärstrahlung, welche alle Wellenlängen zwischen λ_i und dem entsprechenden Abszissenwert enthält.

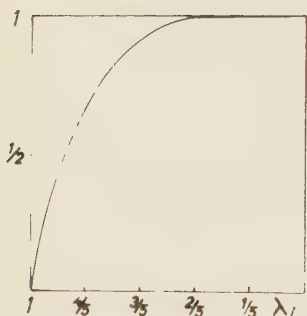


Abb. 3: Die Anregungswahrscheinlichkeit für die Si K-Strahlung

Man sieht daraus, daß in erster Linie die Primärstrahlen zwischen den Wellenlängen λ_1 und $1/5 \lambda_1$ die Anregung von λ_1 bewirken und dass die Strahlen mit kürzeren Wellenlängen nur unwesentlich zur Intensität der Fluoreszenzstrahlung beitragen. Das heißt praktisch, daß man schon bei einer Röhrenspannung, die nur 5 - 6 mal größer ist als die Anregungsspannung der Sekundärstrahlung, den Maximalwert für das Intensitätsverhältnis von Si-Strahlung zu anregender

Primärstrahlung erreicht.

Entsprechend diesem Ergebnis, welches die Rechnung für die Silicium K-Strahlung ergibt, wurde die Maximalspannung des Hochspannungstransformators auf 10 kV festgelegt. - Die Anregungsspannung der Si K-Strahlung beträgt 1,8 kV.-

Durch weitere Erhöhung der Röhrenspannung könnte natürlich die primäre Strahlung und damit auch die Siliciumstrahlung proportional zur Spannung vergrößert werden. Um aber große Streustrahlintensitäten zu vermeiden, wurde hier die gleiche Intensitätssteigerung durch Vergrößerung des Emissionsstroms erstrebt.

3. Die Hochspannungsanlage

Die Prinzipschaltung der Anlage geht aus Skizze 4 hervor. Da die Glättung der gleichgerichteten Spannung bei den relativ niederen Spannungen und den hohen Emissionsströmen kaum mehr durch Kondensatoren erzielt werden kann, wurde die Anlage mit einem Dreiphasentransformator und einem Sechsweggleichrichter ausgestattet, die zusammen eine natürliche Glättung von ca. 13 % bewirken. Der Transformator wurde von der

Firma A E G nach Angaben gebaut, er ist von 0 - 10 kV stufenlos regelbar. Für die Gleichrichtung wurden 6 Valvoröhren vom Typ DCG 5 - 5000 verwendet, die durch 4 Trenntransformatoren geheizt werden.

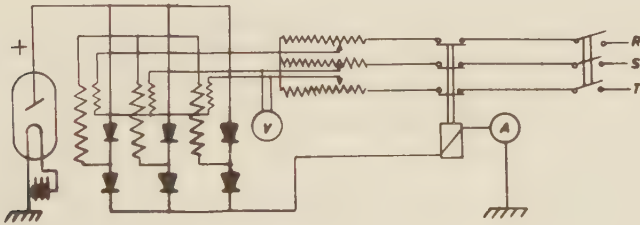


Abb. 4
Die Hochspannungsanlage (schematisch)

4. Der Spektrograph

Für die Untersuchungen wurde ein Hochvakuum-spektrograph mit fokussierendem Kristall verwendet, der 1954 am Physikalischen Institut der Universität Freiburg von KERN (5) gebaut wurde. Die mechanischen Teile des Spektrographen sind in einem evakuierbaren Aluminiumkasten ($140 \times 33 \times 15 \text{ cm}^3$) untergebracht. Ähnlich wie bei der von SANNER (11) beschriebenen Apparatur sind Kristallhalter und Empfänger auf einer optischen Bank gegeneinander verschiebbar angeordnet. Es können Fokalkreisdurchmesser bis zu 1 m eingestellt werden. Die Registrierung erfolgt photographisch auf ebenen Film. Der Filmhalter stand bei diesen Untersuchungen tangential zum Fokalkreis. Der Kristallhalter besteht aus zwei Stahlblöcken, die konvex bzw. konkav kreiszylindrisch auf einen Radius von 1 m geschliffen waren, zwischen die der Kristall mit 6 Schrauben eingespannt wird.

Die Röntgenröhre ist von außen an das Spektrographengehäuse angeflanscht, dessen Inneres durch einen in die Spektrographenwand gefrästen Schlitz direkt mit dem Strahlerraum der Röhre

verbunden ist.

Die Aufnahme der Emissionsspektren erfolgte in Reflexion mit einer $50 \times 25 \times 0,3 \text{ mm}^3$ großen Quarzplatte, die parallel zur Prismenfläche geschnitten ist und auf einen Krümmungsradius von 801 mm gebogen wurde. Der Glanzwinkel betrug für die $K\alpha$ - und $K\beta$ -Linien 57 bzw. 53 Grad. Daraus errechnet sich eine mittlere Dispersion von 5,88 X pro mm oder 1,47 eV/mm für die $K\alpha$ -Linien und 6,49 X/mm oder 3,58 eV/mm für die $K\beta$ -Bande.

Da Quarz nach früheren Untersuchungen (12) auf Grund großer anomaler Dispersion im Wellenlängenbereich des Absorptionsspektrums von Silicium starke Absorptionsstrukturen aufweist, mußte für die Aufnahme der Absorptionsspektren ein Gips- Spektrometerkristall verwendet werden. Die $50 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ große Platte wurde auf einen Radius von 974 mm gebogen. Der Glanzwinkel betrug 25° , die Dispersion 14,9 X/mm bzw. 8,2 eV/mm.

Alle Aufnahmen wurden auf Perutz Per-X Filmaterial aufgenommen, das immer unter gleichen Bedingungen entwickelt und fixiert wurde.

5. Justierung des Spektrographen

Die Justierung der mechanischen Teile des Spektrographen erfolgte nach bekannten Methoden (11), sie wurde wie auch die Fokussierung der Kristalle röntgenographisch durch die Aufnahme des Kupfer $K\alpha$ -Dubletts und die Vermessung der Linienbreite kontrolliert. Es ergaben sich für die Halbwertsbreite der $K\alpha$ -Linie in IV. Ordnung ein Wert von 0,52 X, der mit den besten bekannten Werten von Brogren (0,44 X) und Parrat (0,46 X) in guter Übereinstimmung ist. Aus der Abweichung errechnet sich allerdings im Bereich der Si K -Strahlung immer noch eine apparativ bedingte Linienverbreiterung von 0,14 eV.

III. Aufnahme und Auswertung der Spektren

1. Auswahl der Substanzen

Die für die Untersuchung ausgewählten Substanzen umfassen Metall-, Sauerstoff-, Kohlenstoff- und Halogenverbindungen von Silicium. Aus der Reihe der Silicium-Metallverbindungen standen die erst kürzlich von Böhm (13) untersuchten intermetallischen Phasen SiLi_2 und SiLi_4 zur Verfügung, außerdem das Magnesiumsilicid Mg_2Si und drei Calciumsilicide.* Sie sind mit den übrigen Verbindungen in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Silicium wurde als Pulver von 99 % Reinheit sowie als Einkristall mit nur 10^{-8} Fremdatomen pro Si-Atom untersucht. SiC wurde in der β -Modifikation untersucht. Von den Silicium-Sauerstoffverbindungen kamen außer Quarz und den Suboxyden Si_2O_3 und Si_2O die Silikate Beryll, Diopsid und Olivin zur Untersuchung, die als klare Kristalle vorlagen. Na_2SiF_6 bildete in der untersuchten Probe ein feines, hell weißes Pulver, ebenso das erstmals von DENK (14) hergestellte Dodekaphenylcyclohexasilan $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$. SiBr_4 ist bei Zimmertemperatur eine klare helle Flüssigkeit, die sich im Laufe der Zeit durch Abscheiden von Brom allmählich etwas gelb färbte.

Alle untersuchten Substanzen waren chemisch und strukturell definiert, was durch die Aufnahme des $K\alpha$ -Dubletts und in einigen Fällen durch Debye-Scherrer-Aufnahmen kontrolliert wurde.

* Für die Herstellung und die Analyse dieser Substanzen bin ich Herrn Dipl.Chem.N.Wiberg, Chemisches Institut der Universität München, zu großem Dank verpflichtet.

Zusammenstellung der untersuchten Substanzen

"Si ₃ Li ₂ "	Mg ₂ Si	SiC	SiO ₂ (Quarz)	Na ₂ SiF ₆
SiLi ₂	CaSi ₂	Si	Si ₂ O ₃ , "Si ₂ O"	SiBr ₄
SiLi ₄	CaSi	(Si(C ₆ H ₅) ₂) ₆	SiO ₄ (Mg,Fe) ₂ (Olivin)	
	Ca ₂ Si		Si ₂ O ₆ CaMg (Diopsid)	
			Si ₆ O ₁₈ Be ₃ Al ₂ (Beryll)	

2. Die Emissionsspektren

Für die Aufnahmen der K α - und K β -Emissionsspektren wurden die Substanzen, soweit sie als Kristalle vorlagen, in eisernem Gerät pulverisiert und in ein aufgerauchtes Aluminiumblech eingerieben, das auf den Sekundärstrahler aufgeschraubt wurde. Bei den Alkalisiliciden SiLi₂ und SiLi₄, die bei Luftfeuchtigkeit heftig reagieren, erfolgten diese Vorbereitungen in einem Schutzkasten, der mit gutgetrocknetem Stickstoff gefüllt war. Von dort gelangte der Strahler ohne Berührung mit Luft in die ebenfalls mit Stickstoff beflutete Röhre.

SiBr₄, das bei Temperaturen über 6° C flüssig ist, wurde für die Aufnahmen auf einen stark gekühlten Strahler aufgetropft, auf dem es zu einer festen, wachsähnlichen Schicht erstarrte. Bei einer Strahlertemperatur von -150° C betrug der Dampfdruck der Substanz weniger als 10⁻⁵ torr, die Strahlerschicht blieb daher über Belichtungszeiten von mehreren Stunden unverändert.

Die Aufnahmen des K α -Dubletts dauerten zwischen 20 Minuten und 2 Stunden, dabei wurde die Röhre bei 10 kV mit 2 kW belastet. Von allen Substanzen wurden jeweils mindestens 5 gleichmäßig belichtete Aufnahmen gemacht. Bei den K β -Spektren lagen die Belichtungszeiten bei gleicher Röhrenbelastung zwischen 12 und 40 Stunden. Hierbei genügten gewöhnlich für

die Auswertung zwei Aufnahmen von jeder Substanz, nachdem der Belichtungsfaktor für die verschiedenen Substanzen aus den $K\alpha$ -Spektren bekannt war. Bei einem Teil der Präparate wurde die KB-Bande außer in Fluoreszenz auch primär, d. h. durch Elektronenstoß angeregt. Dabei kamen an Stelle von Wolfram-Glühkathoden Oxydkathoden zur Verwendung, da mehrere Wolfram M-Linien in den zu untersuchenden Wellenlängenbereich fallen. Als Referenzlinien dienten für das Si $K\alpha$ -Dublett: Co $K\alpha$, von CoO in IV. Ordnung mit einer Wellenlänge von 1785,3 X (nach SANNER (11)). Für die Si KB-Bande und die Absorptionsspektren: Cr $K\alpha$, von Cr_2O_3 mit $\lambda = 2285,00$ X in III. Ordnung und Ni $K\alpha$, von $NiSO_4$ mit $\lambda = 1654,50$ X in IV. Ordnung (nach BEARDEN und SHAW (15) und nach SANNER (11)).

3. Die Absorptionsspektren

Da die Absorptionsaufnahmen durch die Dicke und die Homogenität der Absorptionsfolien sehr stark beeinflusst werden, ist darauf geachtet worden, daß die Schichten für alle Substanzen unter gleichen Bedingungen hergestellt wurden.

Die Dicken der verwendeten Folien betrugen bei metallischem Silicium etwa 4,2 my. Das ist nach SANDSTRÖM (16) die sogenannte optimale Schichtdicke, die aus der Beziehung folgt

$$d = \frac{\ln \tau_1 - \ln \tau_2}{\tau_1 - \tau_2}$$

τ_1 = Absorptionskoeffizient
 auf der kurzwelligen
 τ_2 = Absorptionskoeffizient
 auf der langwelligen
 Seite der Kante.

Ihr entspricht bei metallischem Silicium eine Massenbelegung von 1,1 mg pro cm^2 . Soweit es möglich war, wurden auch die Schichten der übrigen Stoffe so dick hergestellt, daß sie bezüglich ihres Si-Gehaltes der SANDSTRÖM'schen Bedingung genügten. Bei einigen Stoffen, z. B. Na_2SiF_6 , hätten sich allerdings aus dieser Forderung Belichtungszeiten von 80 und mehr Stunden ergeben. Die Schichtdicke dieser Präparate

wurde daher auf Kosten der Kantenhöhe auf einen Bruchteil der optimalen Dicke reduziert.

Für die Herstellung der Folien hat sich nach längerem Versuchen das folgende Verfahren als das geeignetste erwiesen: Als Trägerfolie dient eine 0,5 my dicke Aluminiumfolie, die für die Herstellung der Absorptionsschicht auf eine ebene Unterlage gelegt wird. Darauf werden die feinst pulverisierten Substanzen aufgesiebt und mit in Essigäther gelöstem Uviol fixiert. Die Lösung ist so stark verdünnt, daß die jeweils aufgetragene Menge nach Abdunsten des Lösungsmittels nur ca. $0,3 - 0,4 \text{ mg/cm}^2$ beträgt. Trägerfolie und Uviolschicht absorbieren zusammen etwa 50 % der Silicium-Strahlung. Es ist wesentlich, daß die Suspension aus dem Pulver und der Lösung während der Verdunstung des Lösungsmittels mit einem Gummistreifen, der die Aluminiumfolie nicht verletzt, gleichmäßig vermischt wird, so daß sich das Pulver während dessen nicht zu Klumpen ansammelt. Auf diese Weise entstehen sehr gut homogene Absorptionsschichten, die wegen des Klebemittels außerdem relativ stabil und handlich sind. Die Dicke der untersuchten Schichten wurde aus ihrem Gewicht und ihrer Fläche ermittelt.

Obgleich alle Absorptionsschichten danach ausgesucht wurden, daß sie keine Grobkörnigkeit oder einzelne Anhäufungen des Pulvers zeigten, erschienen trotzdem in einigen Aufnahmen durch Inhomogenitäten der Schichten bedingte Strukturen, die sich als horizontale Streifen über das ganze Spektrum ziehen. Der Grund dafür ist der, daß die Strahlung den Absorber infolge des kleinen Glanzwinkels nur auf einer $4 \times 2 \text{ mm}^2$ großen Fläche durchsetzt und sich daher kleinste Unebenheiten der Schicht auf dem Film relativ stark bemerkbar machen. Außerhalb dieser Streifenstruktur waren aber auch diese Aufnahmen einwandfrei und konnten für die mikrophotometrische Auswertung herangezogen werden.

Bei Verwendung einer Platin-Antikathode und Oxydkathoden, die bei einer Spannung von 3,5 kV einen Röhrenstrom von 180 mA ergaben, dauerten die Aufnahmen der Absorptionsspektren zwischen 2 und 20 Stunden.

4. Auswertung der Spektren

Das $K\alpha$ -Spektrum von allen untersuchten Substanzen erscheint auf den Aufnahmen als gut aufgelöstes, relativ scharfes Dublett. Die Lage der beiden Komponenten konnte daher günstig unter einem Meßmikroskop bei vierfacher Vergrößerung ausgemessen werden. Da die Wellenlängen des Si-Dubletts vom reinen Metall aus früheren Untersuchungen (12), (5) bekannt sind, genügt es für die Auswertung, die Verschiebungen der Si K-Linien der übrigen Substanzen gegen die Komponenten des reinen Siliciums festzulegen. Das geschah durch die Ausmessung des Abstandes zwischen dem jeweiligen Schwerpunkt der Dublettlinien und der Referenzlinie Co $K\alpha$.

Da die Stelle der maximalen Schwärzung auf dem Film bei Einzelmessungen mit dem Meßmikroskop nur subjektiv fixiert wird, wurden die Ergebnisse jeweils aus zehn unabhängigen Einzelmessungen ermittelt. Außerdem wurden die Abstände auf jeder Aufnahme in drei verschiedenen Höhen des Filmes ausgemessen und mit den entsprechenden Werten aus weiteren Aufnahmen derselben Substanz gemittelt. Aus den Abweichungen aller Einzelmessungen von dem so erhaltenen Mittelwert ergab sich ein mittlerer Meßfehler, der bei allen Substanzen etwa 0,01 mm beträgt. Dem entspricht ein Wellenlängenfehler von 0,06 X.

Die KB-Emissionsspektren bestehen auf den erhaltenen Aufnahmen aus 1 - 4 mm breiten Banden, die für die Auswertung zusammen mit den Absorptionsspektren photometriert wurden - die KB-Banden mit einer Vergrößerung von 12,5, die Absorptionsspektren mit fünfundzwanzigfacher Übersetzung -. Hierzu diente ein Zeiss'sches Schnellphotometer, das die Firma

Steinheil, München, durch Zusatz eines Spindelantriebs und eines dazu synchronen Schreibers zu einem sehr geeigneten Registrierphotometer umgebaut hat. Alle Aufnahmen wurden wenigstens in zwei verschiedenen Höhen des Spektrums photometriert, die auf den Film projizierte Spaltfläche betrug dabei $0,8 \times 0,01 \text{ mm}^2$.

Für die Auswertung der Photometerstreifen wurde mit einem Stahlbandmaß die Lage des Maximums der Si K β -Bande vom metallischen Silicium relativ zu den Referenzlinien ausgemessen und durch eine Marke gekennzeichnet. Diese Marke wurde auf alle anderen Spektren übertragen.

Da die Absorptionsspektren mit einem Gipskristall und daher bei anderer Spektrographeneinstellung aufgenommen wurden, ist die Si-Bande sicherheitshalber auch mit Gips registriert und entsprechend gekennzeichnet worden.

Anschließend wurden alle von einer bestimmten Substanz registrierten Photometerstreifen übereinander gezeichnet, wobei sich die durch zufällige Kornschwankungen des Films eventuell entstandenen Strukturen herausmitteln sollten. Für die Zuordnung schließlich der Energie- bzw. Wellenlängengwerte zu hervorstehenden Strukturmerkmalen der Spektren diente ein für die Absorptions- und Emissionsspektren getrennt gerechneter Energieraster, der als Energiemaßstab in die gemittelten Photometerkurven gezeichnet wurde.

5. Der Energieraster

Der Raster besteht für die Emissions- und Absorptionsspektren aus einem auf Transparentpapier gezeichnetem Maßstab, dessen Teilstriche bestimmte Energiemarken darstellen, zwischen denen die Energiewerte der Bandstrukturen linear interpoliert werden können. Der Strichabstand entspricht 1 eV. Die Lage des Rasters relativ zum Spektrum wird jeweils durch die oben genannte, in das Spektrum eingezeichnete Marke festgelegt. Die Anordnung der Striche innerhalb des Rasters wurde aus

der Bragg'schen Gleichung unter Berücksichtigung der normalen und anomalen Dispersion getrennt für die Emissions- und Absorptionskurven gerechnet. Die hierbei verwendete Beziehung zur Umrechnung der Wellenlängen in Energiewerte lautet:

$$E = hc = 12,371 \text{ keV kX}.$$

IV. Die K α -Spektren, Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 1 auf Seite 21 enthält eine Zusammenfassung der Ergebnisse von allen untersuchten Siliciumverbindungen. In Spalte 1 und 2 sind die Wellenlängen der beiden Dublett Komponenten wiedergegeben. Spalte 3 und 4 enthalten die Wellenlängenverschiebungen der K α -Linien gegenüber den entsprechenden Linien des Elements. In den Spalten 5 und 6 schließlich sind die mittleren Verschiebungen in Wellenlängeneinheiten und in eV angegeben.

In Abbildung 5 sind ferner die Dublett Komponenten der verschiedenen Substanzen schematisch zusammengestellt. Die in die Abbildung mit eingezeichnete Wellenlängenmarke entspricht der kleinsten Verschiebung, die noch mit Sicherheit nachweisbar war.

Wie bereits erwähnt, sind die Wellenlängen des K α -Dubletts von reinem Silicium auf die Ergebnisse einer früheren Untersuchung bezogen. Von den Spektren der übrigen Substanzen ist ein Teil schon von JOHANSON (17) vermessen worden. Die Übereinstimmung mit den hier erhaltenen Ergebnissen ist - abgesehen von einer systematischen Wellenlängenabweichung von 0,2 X, die vermutlich auf eine verschiedene Wellenlängenbeziehung zurückzuführen ist, - recht gut. Nur die Verschiebung der Linien von Mg₂Si gegen die von reinem Silicium wurde hier mit 0,28 X um fast 0,2 X kleiner gemessen.

Die Ergebnisse lauten für das reine Silicium:

$$\begin{aligned} K\alpha_1: \lambda &= 7111,16 \text{ X} \\ K\alpha_2: \lambda &= 7113,77 \text{ X} \quad \Delta\lambda = 2,61 \text{ X} \end{aligned}$$

Ehe die Ergebnisse für die Siliciumverbindungen im einzelnen diskutiert werden, sei daran erinnert, daß Verschiebungen des K α -Dubletts in erster Linie bei solchen Verbindungen beobachtet werden, in denen die emittierenden Atome in verschiedenen Oxydationsstufen vorliegen (3).

Tabelle 1: Wellenlängen λ (in X-Einheiten) des Si-K α -Dubletts in den untersuchten Substanzen, die Verschiebungen in Wellenlängeneinheiten und Elektronenvolt

Substanz	λ		$\delta \lambda$		$\delta \lambda$ mittel	δE eV
	K α_1	K α_2	K α_1	K α_2		
Si	7111,16	7113,77	-	-	-	-
SiMg ₂	11,41	14,05	+0,25	+0,28	+0,26	-0,06
SiLi ₂	11,19	13,85	+0,03	+0,08	+0,05	-0,01
SiLi ₄	11,27	13,89	+0,11	+0,12	+0,11	-0,03
Si ₂ Ca	11,08	13,72	-0,08	-0,05	-0,07	+0,01
SiCa	10,99	13,62	-0,17	-0,15	-0,16	+0,02
SiCa ₂	11,61	14,25	+0,45	+0,48	+0,46	-0,10
SiC	10,07	12,67	-1,04	-1,10	-1,09	+0,27
(Si(C ₆ H ₅) ₂) ₆	11,00	13,59	-0,16	-0,18	-0,17	+0,04
"Si ₂ O"	09,32	12,00	-1,84	-1,77	-1,81	+0,44
Si ₂ O ₃	08,89	11,55	2,27	2,22	2,25	0,55
SiO ₂	08,69	11,35	2,47	2,41	2,44	0,60
SiO ₄ (MgFe) ₂	09,34	11,97	1,82	1,80	1,81	0,45
SiO ₄ Zr	09,17	11,83	1,99	1,94	1,97	0,49
CaMgSi ₂ O ₆	08,93	11,52	2,23	2,25	2,24	0,55
Si ₆ O ₁₈ Be ₃ Al ₂	08,78	11,37	2,38	2,40	2,39	0,59
SiO ₂	08,69	11,36	2,47	2,41	2,44	0,60
SiBr ₄	08,26	10,84	2,90	2,93	2,91	0,72
Na ₂ SiF ₆	07,46	10,12	3,70	3,65	3,68	0,91

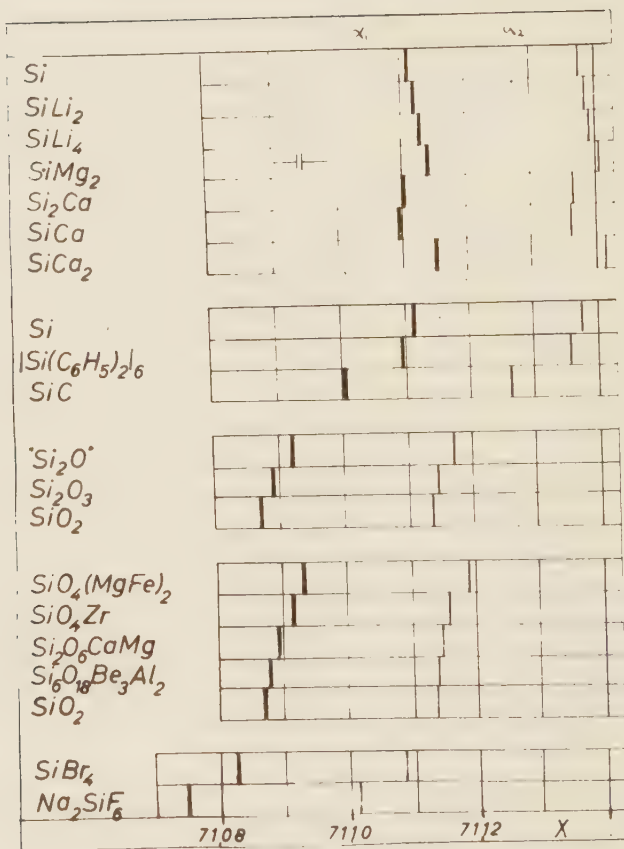


Abb.5 Schematische Darstellung der Lage des K₄-Dubletts von Silicium in allen untersuchten Substanzen.

Sind die strahlenden Atome bei verschiedenen Substanzen in der gleichen Oxydationsstufe gebunden, so werden für sie i. allg. kleinere aber ebenfalls noch meßbare Verschiebungen beobachtet. In ihnen drückt sich die Verschiedenartigkeit des Bindungscharakters aus.

Da die Si-Atome nach der bisherigen Erfahrung - wenn sie in einer Substanz überhaupt chemisch gebunden sind - immer mit ihren vier Valenzelektronen an der Bindung teilnehmen, also vierwertig sind, entstehen die in dieser Untersuchung gemessenen Wellenlängenverschiebungen durch den verschieden starken Einfluß der Bindungspartner. Man weiß ferner, daß diese Verschiebungen nach längeren Wellenlängen erfolgen, wenn die Elektronegativität der Bindungspartner kleiner als die der emittierenden Atome ist, und daß umgekehrt das K-Dublett i. allg. bei um so kürzeren Wellenlängen erscheint, je positiver die strahlenden Atome einer Verbindung gegen die des reinen Elements geladen sind.

Die Silicium-Metallverbindungen

Die K α -Linien der Si-Ca-Phasen Si₂Ca und SiCa erscheinen auf der kurzwelligen Seite des Si K α -Dubletts. Der Abstand ist nur sehr gering und liegt mit 0,07 X bzw. 0,16 X wahrscheinlich noch innerhalb, sicher aber sehr nahe an der Fehlergrenze. Das heißt, der Ladungszustand der emittierenden Si-Atome unterscheidet sich in diesen Phasen nur unwesentlich von dem des reinen Siliciums.

Andererseits ist die Elektronegativität von Calcium um 0,8 kleiner als die von Silicium, so daß für den Fall, daß die Si-Valenzen durch die Metallatome beansprucht werden, die emittierenden Atome sehr stark negativ geladen sein sollten.

Das Ergebnis ist demnach nur so zu deuten, daß die Si-Atome in diesen Phasen mit den Ca-Atomen keine Bindung im engeren Sinne eingehen und die Partner sehr wahrscheinlich nur legerungsartig zusammenhängen.

Nach einer Untersuchung der entsprechenden Ca K α -Linien ist Calcium in CaSi etwas positiver geladen als in CaSi₂.

Die gemessene Verschiebung der Ca-Linien - nach kürzeren Wellen - ist nur knapp außerhalb der Fehlergrenzen; sie weist aber darauf hin, daß möglicherweise bei CaSi noch eine schwache, salzartige Ca-Si-Bindung besteht. - Genaueres hierüber folgt aus den KB-Banden und den Absorptionsspektren.

Bei Ca_2Si ist der Wellenlängenabstand der Ca $K\alpha$ -Linien von den Linien des reinen Ca-Metalls erheblich größer, sodaß auch die Ca-Atome in dieser Substanz sehr viel stärker positiv geladen sind. Das Si K-Dublett dieses Präparats ist umgekehrt weit nach größeren Wellen verschoben, - der Wellenlängenabstand zu den Linien des Elements beträgt 0,46 X - die Si-Atome sind infolge dessen negativ geladen. Es liegt hier also offensichtlich eine starke Verlagerung der Ca-Elektronenverteilung in Richtung der Si-Atome vor, d. h., es bestehen bei Ca_2Si ausgeprägte ionogene Bindungen zwischen den Si- und Ca-Atomen.

Zum gleichen Ergebnis führt ein Vergleich des Kristallbaus der drei Phasen: In CaSi_2 bilden die Si-Atome Schichten, die in einem Würfel parallel zur 111 Ebene liegen; zwischen ihnen befinden sich, in relativ großem Abstand (3,3 Å), die Ca-Atome. In CaSi sind die Si-Atome in gewinkelten Ketten aneinandergelungen, die man sich durch Längsspalten der Si-Schichten von CaSi_2 entstanden denken kann. Die Abstände zwischen den Siliciumatomen der Ketten bzw. Schichten betragen wie beim Diamantgitter des Elements 2,48 Å; sie entsprechen also genau den (doppelten) homöopolaren Bindungsradien. Bei Ca_2Si sind diese Abstände auf 4,47 Å vergrößert, sodaß Bindungen zwischen Si-Atomen in dieser Phase kaum mehr möglich sind.

Während also bei CaSi_2 die Si-Valenzen noch durch kovalente Bindungen zwischen Si-Atomen weitgehend abgesättigt werden und die Ca-Atome praktisch nur zwischen den Si-Schichten gelöst sind, werden bei CaSi und Ca_2Si diese Bindungen zum Teil bzw. ganz aufgerissen und offenbar durch salzartige Ca-Si-Bindungen ersetzt.

Bei SiLi_2 und SiLi_4 unterscheiden sich die Si $K\alpha$ -Linien in ihrer Lage nur wenig mehr vom Dublett des Elements als bei den Phasen Si_2Ca und SiCa. Die $K\alpha$ -Linie entspricht den Wellenlängen

7111,19 X bzw. 7111,27 X, sie ist also nur 0,05 X bzw. 0,11 X langwelliger als die entsprechende Si-Linie. Es ist daher auch bei diesen beiden Substanzen nicht wahrscheinlich, daß das Metall silicidartig an Silicium gebunden ist, denn Silicium ist elektronegativer als Lithium und müßte in diesem Fall wesentlich stärker positiv aufgeladen sein. Vermutlich sind die Partner bei relativ großem Atomabstand wie bei CaSi und CaSi_2 und bei intermetallischen Phasen nur sehr locker aneinander gebunden.

Es sei erwähnt, daß Hinweise für die Existenz der Verbindungen SiLi_2 und SiLi_4 bisher von KLEMM und STRUCK (18) und BÖHM (13) vorliegen, die die Zusammensetzung aus den Haltepunkten im Phasendiagramm ermittelten.

Das $\text{K}\alpha$ -Dublett von Mg_2Si ist um 0,26 X nach größeren Wellenlängen verschoben. Die Verschiebung ist so deutlich, daß sie zweifellos auf einen erheblich veränderten Ladungszustand der Si-Atome zurückgeführt werden muß. Aus der Richtung der Verschiebung folgt, daß die Si-Atome negativ gegen die strahlenden Atome des Elements und der Lithiumphasen geladen sind. Es besteht also zwischen den verschiedenen Partnern eine Polarität, deren Größe und Vorzeichen unter Berücksichtigung der Elektronegativitäten von Magnesium und Silicium in Einklang mit der Annahme der Chemiker ist, daß Mg_2Si ein Silicid mit einer salzartigen Bindung zwischen den Si- und Mg-Atomen darstellt.

Allerdings ist die Wellenlängenverschiebung bei Mg_2Si kleiner als beim Calciumsilicid (nur etwas mehr als die Hälfte), so daß auch der Salzcharakter der Verbindung, d. h. der ionogene Bindungsanteil an der Gesamtbindung von Mg_2Si ersichtlich geringer ist als bei diesem Silicid. Doch ist der Anteil nach der vorliegenden Untersuchung sicher größer als vom Standpunkt der Halbleiterphysik bisher angenommen wurde. Nach WELKER (19) ist ^{ver} Mg_2Si auf Grund folgender Überlegung Si zum überwiegenden Teil homöopolar an das Metall gebunden: Bei Benützung der röntgenographisch bestimmten Gitterabstände überlagern sich die Ionenradien, die für das vierfach negativ geladene Si-Ion 2,74 Å und für das zweifach positiv

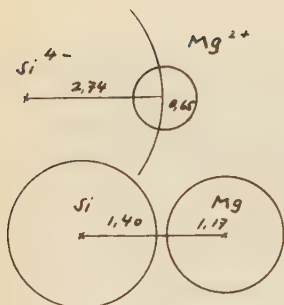


Abb. 6
Atomradien von Mg_2Si
nach WELKER (19)

geladene Mg-Ion 0,65 Å betragen, sehr stark, wie aus Abb. 6 zu ersehen ist, während dagegen die Summe der von Pauling bestimmten kovalenten Radien sehr genau mit den gemessenen Gitterabständen übereinstimmt.

Offensichtlich sind die Folgerungen aus dieser Gegenüberstellung - zumindest zum Teil - im Widerspruch mit den Ergebnissen von der Vermessung der $K\alpha$ -Linien. Einen Grund dafür anzugeben ist sehr schwer, es sei aber darauf hingewiesen, daß auch die Untersuchung der $K\beta$ -Linien zu ähnlichen Ergebnissen wie die der $K\alpha$ -Linien führt.

Silicium-Kohlenstoffverbindungen

Bei Siliciumkarbid, SiC , sind die Dublettlinien um 1,1 X bzw. 0,27 eV nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Das stimmt damit überein, daß Kohlenstoff, der in SiC tetraedrisch an Silicium gebunden ist, um den Wert 0,7 elektronegativer als Silicium ist. Aus dem Vergleich mit der Linienverschiebung bei Quarz, bei welchem die Si-Atome nach PAULING zu gleichen Teilen ionogen und homöopolar an die O-Atome gebunden sind, folgt, daß der Anteil der ionogenen Bindung bei Siliciumkarbid in Übereinstimmung mit PAULING ungefähr 10% sein dürfte. Dazu muß allerdings berücksichtigt werden, daß das Atomzahlverhältnis von Si und C bei Karborund 1:1 ist, während bei SiO_2 das emittierende Atom im Mittel von der doppelten Anzahl Sauerstoffatome beeinflusst wird.

In $(Si(C_6H_5)_2)_6$ ist jedes der 6 Si-Atome, die zu einem Ring zusammengeschlossen sind, an 2 Si- und an 2 C-Atome gebunden. Aus dieser Anordnung ist die beobachtete Lage des $K\alpha$ -Dubletts, welches sich zwischen den Linien des metallischen Siliciums und SiC befindet, qualitativ verständlich. Allerdings

liegt das Dublett mit 7111,00 X bzw. 7113,59 X sehr viel näher bei Silicium, während nach dem Verhältnis der Si-Si und Si-C-Bindungen jedes Si-Atoms die Linien etwa beim halben Abstand erscheinen sollten. Man kann daher annehmen, daß die Elektro-negativität des Phenylrestes vermutlich durch eine induktive Einwirkung des an den Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs kleiner ist als die von Kohlenstoff. Eine einfache Abschätzung aus der Lage des Dubletts ergibt den Wert 2 gegenüber 2,5 bei Kohlenstoff. Dabei ist allerdings nicht beachtet worden, daß sich die Anordnung der Nachbaratome von Silicium bei Dodekaphenylcyclohexasilan natürlich wesentlich von der bei reinem Silicium und SiC unterscheidet, und daß unter Umständen das ein wenig überraschende Ergebnis zum Teil auf die Struktur-unterschiede zurückzuführen ist.

Silicium-Sauerstoffverbindungen

Die Dublett-komponenten der gesamten Silikatgruppe sind im Mittel um 2,2 X nach kürzeren Wellen gegen die Linien von reinem Silicium verschoben. Dieses Ergebnis ist auf die starke Elektronegativität (3,5) des Sauerstoffs zurückzuführen. Die Verschiebungen, die innerhalb der Verbindungsgruppe noch deutlich beobachtet werden (Tab.1) entstehen offenbar durch eine verschieden starke Abschirmung der Si-Atome, trotzdem die O-Atome in allen untersuchten Silikaten in gleicher Weise tetraedrisch um die Si-Atome angeordnet sind. Das ist in folgender Weise zu sehen:

Bei Olivin, dessen Dublett das langwelligste von allen Oxydlinien ist, bilden die SiO_4 -Tetraeder eine sogenannte Inselstruktur, d. h. der Abstand der Tetraeder ist so groß, daß eine Wechselwirkung zwischen ihnen praktisch nur über die zwischen den Tetraedern liegenden positiven Metallionen erfolgen kann, die die Elektronegativität des Sauerstoffs zumindest zu einem Teil abschirmen.

Zirkon hat dieselbe Struktur, der Abstand von Si- und O-Atomen ist aber mit 1,6 Å um 0,2 Å kleiner, so daß die strahlenden Si-Atome stärker durch die O-Atome beeinflußt

werden und darauf ist es zurückzuführen, daß das Dublett bei etwas kürzeren Wellen erscheint.

Bei Diopsid sind die SiO_4 -Tetraeder in einer Kette angeordnet, so daß je ein Sauerstoffatom gleichzeitig zwei Tetraedern angehört. Bei Beryll sind immer sechs Tetraeder zu einem Ring zusammengeschlossen. Bei beiden Substanzen stehen also je zwei Tetraeder unmittelbar in Wechselwirkung miteinander und die abschirmende Wirkung der positiv geladenen Metalle auf die Affinität des Sauerstoffs ist bei ihnen wesentlich abgeschwächt. Quarz ist aus einem dreidimensionalen Gerüst von SiO_4 -Tetraedern aufgebaut. Bei ihm ist daher die abschirmende Wirkung ganz verschwunden; d. h. die Si-Atome werden am stärksten von den Sauerstoffatomen beeinflußt. Tatsächlich sind die $\text{K}\alpha$ -Linien von 7108,93 X bei Diopsid nach 7108,78 X bei Beryll und nach 7108,69 X bei Quarz verschoben.

Nach PAULING ist Silicium in Quarz zu gleichen Teilen homöopolar und ionogen an Sauerstoff gebunden. Auf Grund der hier erhaltenen Ergebnisse ist der ionogene Bindungsanteil bei den übrigen Oxyden etwas kleiner. Die Anteile liegen wahrscheinlich zwischen 40 und 50 %.

Siliciumsuboxyde

Die Untersuchung der $\text{K}\alpha$ -Spektren von Aufdampfschichten, deren Zusammensetzung zwischen SiO und SiO_2 liegt, ergaben für die Schichten, deren Silicium- bzw. Sauerstoffgehalt sich wie 1 : 1,5 verhielt, ein definiertes Dublett. Dagegen bestehen die Spektren von Schichten anderer Zusammensetzung aus zwei oder mehr verwaschenen Linien. Das bedeutet, daß offensichtlich zwischen SiO und SiO_2 die Substanz mit der formalen Zusammensetzung Si_2O_3 - und nur diese - eine einheitliche Verbindung darstellt.

Zum selben Ergebnis hat bereits eine Untersuchung (7) der optischen Absorptionskonstanten dieser Aufdampfschichten geführt. Jedoch dürfte die Existenz von Si_2O_3 erst jetzt durch die Beobachtung eines normalen $\text{K}\alpha$ -Dubletts als

eindeutig bewiesen gelten.

Das Dublett von Si_2O_3 ist gegenüber dem von reinem Silicium um 2,25 X nach der kurzwelligen Seite hin verschoben, also um 0,2 X weniger als die Liniengruppe von SiO_2 . Die Bindungspartner des emittierenden Siliciums sind somit insgesamt weniger elektronegativer als im Quarz. Das ist in Einklang mit einer Vorstellung von WIBERG (6), wonach Si_2O_3 aus SiO_2 hervorgeht, wenn eine der vier Si-O-Bindungen jedes Siliciumatoms durch eine Si-Si-Bindung ersetzt wird.

Die Verbindung Si_2O , die in der Reihe der Suboxyde von besonderem Interesse ist, konnte bislang nicht dargestellt werden, wohl aber die für die Untersuchung ebenso geeignete Verbindung SiOR bzw. Si_2ORO_2 ($\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$), bei der vermutlich in gleicher Weise jedes Si-Atom mit drei Si-Atomen und einem O-Atom verbunden ist. Das Spektrum dieses Oxyds besteht aus einem definierten Dublett, dessen Komponenten bei den Wellenlängen 7109,32 X bzw. 7112,00 X liegen. Nachstehende Abbildung 7 gibt die Lage des Dubletts relativ zu den übrigen Oxydlinien wieder, Daraus wird deutlich, dass die Linien stärker noch als die von Si_2O_3 gegen das Dublett von SiO_2 nach längeren Wellen hin verschoben sind. Der Wellenlängenunterschied entspricht etwa dem dreifachen Abstand zwischen den Liniengruppen von Si_2O_3 und SiO_2 und stimmt genau mit dem für die genannte Anordnung der Si-Atome in Si_2O erwarteten Wert überein, so daß hiermit Existenz und Struktur dieses Oxyds gleichzeitig bewiesen sind.

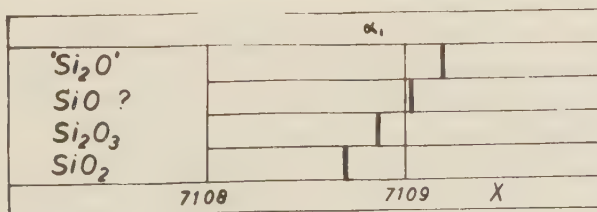


Abb.7

Schematische Darstellung der $\text{SiK}\alpha_1$ -Linie von allen untersuchten Suboxyden

Im Anschluß an die Untersuchung der Silicium-Sauerstoff-Aufdampfschichten wurde das Oxyd Si_2O_3 im Münchener Chemischen Institut der Universität auch auf chemischem Wege hergestellt. Die Ausmessung des Kd-Spektrums dieses Präparates führte jedoch zu einem anderen Ergebnis als bei den Aufdampfschichten. Das - definierte - Dublett entspricht den Wellenlängen 7109,10 bzw. 7111,78 X. Es befindet sich also genau zwischen den Linien der Oxyde Si_2O_3 und Si_2O , und legt die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Substanz nicht um Si_2O_3 , vielmehr um das seit langem diskutierte SiO handelt. Da die chemische Analyse im Widerspruch zu dieser Annahme stand, wurde die Präparation dieser Substanz unter veränderten Bedingungen erneut aufgenommen. Leider hatte sie bis zum Abschluß dieser Arbeit nicht zum Ziel geführt, so daß die Frage nach der Existenz des Siliciummonoxyds weiterhin offen bleibt.

Aufnahmen von technischen SiO -Präparaten ergaben kein definiertes Dublett. Die Untersuchung zeigt, daß die Spektren aus einer Bande mit einer komplizierten Struktur bestehen, die im einzelnen nicht interpretiert werden kann. Sie läßt allerdings erkennen, daß es sich bei diesem Präparat um keine einheitliche Substanz handelt, daß sie aber auch nicht, wie oft vermutet wird, aus einer Mischung von Si und SiO_2 im Verhältnis 1 : 1 besteht. Das Spektrum einer künstlichen Mischung dieser Zusammensetzung unterscheidet sich nämlich deutlich von der erhaltenen SiO -Bande.

Silicium-Halogenverbindungen

In den Halogenverbindungen Na_2SiF_6 und SiBr_4 besitzt Silicium das kurzwelligste Dublett. Die Linien von SiBr_4 sind im Mittel noch um 0,43 X gegen die von Quarz nach kurzen Wellen hin verschoben. Der Abstand von Quarz zu Na_2SiF_6 beträgt sogar 1,23 X, das entspricht einer Verschiebung gegenüber den Siliciumlinien von 0,91 eV. Für SiBr_4 ist dieses Resultat zunächst nicht verständlich, da Brom mit dem Elektronegativitätswert 2,5 wesentlich weniger

elektroaffin ist als Sauerstoff, und da auch der ionogene Bindungsanteil an der Si-Br-Bindung nach PAULING höchstens etwa 10 % beträgt. Eine Erklärung besteht möglicherweise darin, daß die SiBr_4 -Tetraeder abgesättigte Moleküle darstellen, in denen die Br-Atome die emittierenden Atome wesentlich stärker beeinflussen als in den entsprechenden SiO_4 -Tetraedern der Oxyde, bei denen die O-Atome gleichzeitig zwei Tetraedern angehören oder ihre Elektronenaffinität durch positive Metallionen abgeschwächt ist.

Das Ergebnis bei Na_2SiF_6 ist dagegen in einfacher Übereinstimmung mit den Resultaten aus anderen, bekannten Untersuchungen: Nach Strukturanalysen sind die Si-Atome in dieser Substanz oktaedrisch von sechs Fluoratomen umgeben, für die bei Messungen der Bindungsenergie die größte Elektronegativität gefunden wurde. Das heißt, die Si-Atome sind sehr wahrscheinlich in den Zentren der Fluoroktaeder in ihrer äußeren Elektronenschale weitgehend ionisiert.

Zum selben Ergebnis führt die beobachtete große Wellenlängenverschiebung, da sie nach den bisherigen Resultaten mit ziemlicher Sicherheit auch darauf hindeutet, daß die Si-Atome vorwiegend ionogen an ihre Nachbarn gebunden sind.

V. Die K β -Emissions- und Absorptionsbanden

1. Korrekturen der Spektren

Der zu Beginn der Arbeit erwähnte Zusammenhang zwischen der Intensitätsverteilung der Emissionsbanden und der Elektronendichte $N(E)$ des Valenzbandes, bzw. zwischen den Absorptionskoeffizienten μ und der Niveaudichte des leeren Leitungsbandes läßt sich nach JONES, MOTT und SKINNER (1) durch die Gleichungen darstellen:

$$(A) \quad \begin{aligned} J(E) &\cong \nu^2 P_{s-p}(E) h_p(E) N(E) && \text{für } E \leq E_{\max} \\ \mu(E) &\cong \frac{1}{\nu} P_{s-p}(E) h_p(E) N(E) && \text{für } E \geq E_{\max} \end{aligned}$$

Dabei ist ν = Emissionsfrequenz, E = Energiehöhe im Band, h_p der in den K-Spektren allein erscheinende Anteil der p-Symmetrie an der Dichteverteilung und P die Übergangswahrscheinlichkeit der K-Strahlung.

Theoretische Abschätzungen der gleichen Autoren ergaben, daß die Übergangswahrscheinlichkeit P_{s-p} nur langsam und monoton innerhalb des Bandes ansteigt. Außerdem zeigt die Rechnung, daß sich ν^2 bzw. $\frac{1}{\nu}$ im Frequenzbereich der Banden höchstens um 3 % ändert, so daß die Dichte der besetzten und leeren p-Zustände des Valenz- bzw. Leitungsbandes, also die Größe $h_p(E)N(E)$, praktisch direkt durch die Intensitäts- und Absorptionskurven dargestellt werden. Zuvor sind die Spektren aber noch bezüglich einiger durch die Aufnahmetechnik bedingter Veränderungen zu korrigieren, sofern sie die Lage und die Struktur der Banden merklich beeinflussen.

Hier ist auf die im allgemeinen wesentliche Übertragung der Photometerkurven in Intensitätskurven verzichtet worden, da die Aufnahmen, welche zur Auswertung dienten, nur bis zu einer geringen Maximalschwärzung (0,6 - 0,8) exponiert waren und deshalb die Verzerrung des Ordinatenmaßstabes in den Photometerstreifen unwesentlich sein dürfte. Es ist außerdem auf die Korrekturen verzichtet worden, welche die Selbstab-

sorption der emittierenden Substanz und die oft stark in Erscheinung tretende Untergrundstrahlung berücksichtigt. Beide Effekte sind bei dieser Untersuchung vernachlässigbar klein.

Dagegen wurden die Banden bezüglich ihrer Verbreiterung durch die endliche Breite des Röntgenniveaus und das endliche Spektralfenster des Spektrographen korrigiert. Wie bereits erwähnt, beträgt die Linienverbreiterung durch den Spektrographen 0,15 eV. Die Breite des Si K-Niveaus wurde aus den K α -Linien auf 0,4 eV geschätzt.

Die Korrektur der Emissionsbanden besteht darin, daß die Photometerkurven so verändert werden, daß eine nachträgliche Überfaltung mit der Energiekurve des K-Niveaus und des Spektralfensters wieder die ursprüngliche Bande ergeben würde. Diese Übertragung läßt sich recht genau und relativ einfach durchführen, wenn die Banden angenähert Kurven vom Hoyttyp darstellen. Die Mehrzahl der Banden weisen allerdings - wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird - zum Teil recht komplizierte Strukturen auf, für welche diese Korrektur recht umfangreiche Rechnungen erfordern würde. Diese Rechnungen ließen sich dadurch umgehen, daß die Banden in eine passende Anzahl Hoytkurven zerlegt wurden, was dadurch gerechtfertigt erschien, daß diese Aufgliederung einerseits durch die ausgeprägten Schultern und Nebenmaxima der Banden praktisch schon vorgegeben ist und andererseits, da die Si K β -Bande vollbesetzten Elektronenbändern entspricht, auch aus allgemeinen theoretischen Überlegungen folgt.

Die korrigierten Kurven weichen in Einzelheiten, auf die bei der Beschreibung der Banden hingewiesen wird, etwas von den Photometerkurven ab. Die wichtigste Veränderung erfährt das obere und untere Bandenende, das jeweils um 0,6 eV in die Bande hineinrückt. Im ganzen gesehen bleibt die Struktur der Banden in allen Fällen erhalten.

Da die Absorptionsbanden von allen untersuchten Substanzen auf den Photometerkurven als glatte Arcustangenskurven erschienen, vereinfacht sich die Korrektur der Absorptionskanten in der Weise, daß nur die Parameter der ersten Absorptionslinie, deren Maximum nach RICHTMYER (20) mit der Kantenmitte zusammenfällt und deren niederenergetische Flanke sich mit dem ersten Absorptionsanstieg der Kante deckt, verändert werden. Bei einer Überfaltung der so entstandenen, neuen Linie mit der Energiekurve des K-Niveaus würde wieder die ursprüngliche Linie entstehen. Die korrigierte Absorptionskante folgt dann aus dem Integral über die so korrigierte Absorptionslinie. (s. O.Beckman, Ark.f.Fysik, 15, 567, (1959)).

Bei dieser Korrektur bleibt die Kantenmitte unverändert; aber das langwellige Kantenende verschiebt sich nach kürzeren Wellen (im Mittel um 0,6 eV), und dadurch wird die Kante insgesamt steiler.⁴

2. Die Beschreibung der Spektren

Die Photometerkurven der Emissionsspektren von allen untersuchten Stoffen sind in den Tafeln 1 - 7 im Anhang zusammengestellt. In den Tafeln 8 - 10 sind die korrigierten Emissions- und Absorptionsbanden wiedergegeben. Tabelle 2 auf Seite 35 enthält die Energielage von ausgeprägten Strukturelementen der Emissionsspektren, die als oberes Bandende, Hauptmaximum, Schulter und Nebenmaximum bzw. als Teilbanden A, B, C und D und als unteres Bandende gekennzeichnet sind. Die Energien der Bandenden stellen reduzierte Werte dar, die aus einer geradlinigen Verlängerung der Bandflanken ermittelt wurden. In Tabelle 3 sind die Emissionsbandbreiten, die Energien und Wellenlängen der Absorptionskanten sowie deren Breite angegeben.

Tabelle 2: Energiewerte charakteristischer Punkte der Silicium KB-Emissionsbanden(in eV)

	Band.- ende	Maximum Erhbg.A	Schulter Erhbg.B	Nebenmax. Erhbg.C	Schulter Erhbg.D	Band.- ende
Si	1838,91 ± 0,05	1835,9 ± 0,1		1832,2 ± 0,25	1830,1 ± 0,4	1826,3 ± 0,6
Si aufged.	1839,4 ± 0,2	1836,5 ± 2,5				1822,9 ± 1,5
Si ₃ Li ₂	1838,9 ± 0,1	1836,1 ± 0,20		1832,9 ± 0,15	1830,4 ± 0,3	1827,9 ± 0,8
SiLi ₂	1838,7 ± 0,1	1835,9 ± 0,2		1833,1 ± 0,3	1831,4 ± 0,15	1827,9 ± 0,6
SiLi ₄	1838,91 ± 0,1	1836,0 ± 0,15		1833,1 ± 0,25	1831,4 ± 0,05	1828,2 ± 0,4
SiMg ₂	1838,6 ± 0,1	1836,1 ± 0,2	1833,75 ± 0,15	1831,6 ± 0,3	1829,9 ± 0,2	
Si ₂ Ca	1838,2 ± 0,1	1836,95 ± 0,15		1835,7 ± 0,1	1831,4 ± 0,25	1826,1 ± 0,6
SiCa	1837,9 ± 0,1	1835,9 ± 0,1		1834,0 ± 0,2		1831,5 ± 0,2
SiCa ₂	1837,61 ± 0,05	1835,9 ± 0,1				1832,7 ± 0,2
(Si(C ₆ H ₅) ₂) ₆	1838,3 ± 0,5	1837,96 ± 0,1	1834,9 ± 0,1	1833,06 ± 0,4	1831,5 ± 0,6	1828,9 ± 0,4
SiC	1838,9 ± 0,1	1835,7 ± 0,2		1831,1 ± 0,25	1827,0 ± 0,15	1824,3 ± 0,6
Si ₂ O ₃	1840,7 ± 0,4	1835,9 ± 0,25		1832,1 ± 0,1	1829,4 ± 0,4	1826,3 ± 0,6
SiO ₂	1838,9 ± 0,3	1835,8 ± 0,3		1832,1 ± 0,1	1829,3 ± 0,3	1826,9 ± 0,3
SiO ₄ (MgFe) ₂	1838,9 ± 0,1	1835,5 ± 0,7		1832,91 ± 0,15	1829,9 ± 0,7	1827,8 ± 0,4
Si ₂ O ₆ CaMg	1837,9 ± 0,1	1835,1 ± 0,3		1833,1 ± 0,2	1830,3 ± 0,3	1827,6 ± 0,2
Si ₆ O ₁₈ Be ₃ Al ₂	1839,0 ± 0,3	1833,8 ± 0,2		1831,55 ± 0,1	1828,4 ± 0,2	1825,9 ± 0,3
SiBr ₄	1838,2 ± 0,1		1834,91 ± 0,05		1831,9 ± 0,1	1829,1 ± 0,1
Na ₂ SiF ₆	1835,4 ± 0,3			1836,11 ± 0,05		1828,7 ± 0,3

Tabelle 2: Reduzierte Breiten der Emissionsbanden,
Lage der Kantenmitte in eV und X, korrigierte Kan-
tenbreite in eV

	Band- breite	Kantenmitte (eV) (X)		Kanten- breite
Si	11,0 $\pm 0,3$	1839,15 $\pm 0,1$	6726,2	0,8
Si ₃ Li ₂	10,3 $\pm 0,4$			
SiLi ₂	10,3 $\pm 1,0$			
SiLi ₄	8,5 $\pm 1,3$			
SiMg ₂	7,8 $\pm 0,2$	1836,65 $\pm 0,15$	6728,3	1,05
Si ₂ Ca	10,6 $\pm 0,3$	1838,10 $\pm 0,2$	6730,3	1,4
SiCa	5,3 $\pm 0,3$	1838,0 $\pm 0,2$	6730,6	1,1
SiCa ₂	4,15 $\pm 0,2$	1838,75 $\pm 0,2$	6727,9	1,2
(Si(C ₆ H ₅) ₂) ₆	8,0 $\pm 0,2$	1839,35 $\pm 0,15$	6725,7	2,2
SiC	14,0 $\pm 0,4$	1840,9 $\pm 0,5$	6721,3	1,2
Si ₂ O ₃	13,0 $\pm 0,5$			
SiO ₂	11,2 $\pm 0,4$	1845,5 $\pm 0,15$	6703,5	1,5
SiO ₄ (MgFe) ₂	9,5 $\pm 0,2$	1845,5 $\pm 0,2$	6703,5	1,6
Si ₂ O ₆ CaMg	9,3 $\pm 0,2$	1845,5 $\pm 0,2$	6703,5	1,6
Si ₆ O ₁₈ Be ₃ Al ₂	10,8 $\pm 0,3$	1845,5 $\pm 0,2$	6703,5	1,7
SiBr ₄	7,4 $\pm 0,1$			
Na ₂ SiF ₆	4,1 $\pm 0,3$	1849,1 ± 1	6690,3	

a. Das Element

Die Spektren des kompakten Siliciums

Die KB-Emissionsbande von metallischem Silicium ist bereits vor zwanzig Jahren von FARINEAU (21) und später von DAS GUPTA (22) untersucht worden. In den letzten Jahren sind noch einmal Untersuchungen von KERN (5) gemacht worden, deren Ergebnisse vor kurzem bekannt geworden sind.

Ein Vergleich der verschiedenen Resultate dieser Arbeiten zeigt nur eine relativ geringe Übereinstimmung, da sich sowohl die Energielage als auch die Struktur der in allen Fällen durch Elektronenstoß angeregten Banden zum Teil wesentlich unterscheiden. (siehe hierzu Tafel 1)

Es ist daher befriedigend, daß die in dieser Untersuchung erhaltenen Spektren von reinem Silicium vollständig mit den Ergebnissen von KERN übereinstimmen. Wohl sind die Aufnahmen an derselben Apparatur gemacht worden, doch sind die Aufnahmebedingungen in dieser Arbeit grundsätzlich verschieden, da die Spektren nach der Fluoreszenzmethode und nicht durch Elektronenstoß angeregt wurden.

In beiden Darstellungen (Tafel 1) erstreckt sich die Bande über den gleichen absoluten Energiebereich und weist die gleichen Strukturmerkmale auf: Der Schwerpunkt der Bande liegt in ihrem oberen Teil bei 1835,9 eV. Daran schließt sich nach der niederenergetischen Seite eine kleine Erhebung an, auf die eine breite Schulter mit einem langen Ausläufer folgt. In der korrigierten Kurve (Tafel 8) erscheint die Schulter als deutliches Nebenmaximum. Diese Veränderung kann allerdings wegen der Meßfehler, die durch die Korrektur bedingt sind, nur mit Vorbehalt gewertet werden. Sicher ist aber, daß diese Erhebung deutlich vom Hauptmaximum getrennt ist und mit großer Wahrscheinlichkeit einer vom Schwerpunkt der Bande getrennten Teilbande entspricht. In Tafel 8 ist

die entsprechende Aufgliederung der Bande in eine obere und eine mittlere Teilbande A bzw. C wiedergegeben. Die genaue Analyse zeigte, daß auf das Teilband C noch eine weitere, sehr breite und flache Erhebung D folgt.

Der Einwand von Das Gupta, daß die Teilbande C durch Oxydation der untersuchten Probe entstehe, d. h. daß sie dem Maximum der SiO_2 -Bande entspräche, trifft nicht zu, da die beiden Erhebungen über die Fehlergrenzen hinaus voneinander abweichen.

Die Gesamtbreite der Bande beträgt nach der im vorangegangenen Abschnitt genannten Reduzierung der hoch- und niederenergetischen Bandflanke $12,5 \pm 0,8$ eV. Der in Tabelle 3 angegebene Wert von 11,3 eV bezieht sich auf die korrigierte Kurve.

Die Absorptionskante von reinem Silicium (Tafel 8) liegt bei 1839,1 eV oder 6726,2 X. Dieser Wert wurde mit der nur unbedeutenden Abweichung von 0,6 X bereits bei einer früheren Untersuchung (12) beobachtet, bei der die Absorptionskante mit einem Quarz-Spektrometerkristall aufgenommen worden ist. Die früher beobachtete, ausgeprägte Struktur innerhalb der Kantenflanke wird bei dieser Untersuchung nicht bestätigt. Die mit einem Gipskristall registrierte Kante erscheint vielmehr auf den Photometerstreifen als einfache, glatte Arcustangenskurve. Der Unterschied folgt zweifellos daraus, daß sich der früheren Aufnahme die Dispersionskurve des Quarzkristalls überlagert hat, die in diesem Wellenlängenbereich eine sehr starke Struktur aufweist. Die Kantenbreite (gemessen in $1/4$ und $3/4$ der Kantenhöhe) beträgt 0,8 eV. Das langwellige Kantenende, das ähnlich wie bei der Emissionsbande durch eine geradlinige Verlängerung der Kantenflanke reduziert wurde, liegt bei 1838,4 eV. Emissions- und Absorptionsbande sind also durch einen 0,1 eV breiten Energiebereich voneinander getrennt. (siehe Tafel 8) Der Fehler dieser Angabe ist allerdings $\pm 0,4$ eV.

Das Emissionsspektrum von aufgedampftem Silicium

Um den Einfluß des Reinheitsgrades und des physikalischen Zustandes der emittierenden Substanz auf die KB-Bande zu erfahren, wurde metallisches Silicium außer in Form von 99 % reinem Pulver als höchst reiner Einkristall und bei Temperaturen zwischen -150 und $+100^{\circ}$ C untersucht, doch sind hierbei keinerlei Unterschiede beobachtet worden.

Dagegen hat die Untersuchung von aufgedampftem Silicium zum Teil wesentlich veränderte Bandstrukturen ergeben. In Tafel 1 ist die Emissionsbande wiedergegeben. Ihr Verlauf ist bei einer groben Betrachtung ungefähr der gleiche wie beim kompakten Material, indem sich vor allem die Bandenschwerpunkte und der Energiebereich, über den sich die Spektren erstrecken, etwa decken. Dafür sind Einzelheiten der Struktur, z. B. das auf das Bandenmaximum nach der langwelligen Seite folgende Nebenmaximum bei aufgedampftem Silicium vollkommen abgeschliffen und zu einer glatten Kurve verschmiert worden, so daß die Bande praktisch vom Bandenmaximum über eine gerade Linie zum unteren Bandrand abfällt. Außerdem ist das Bandmaximum und die obere Bandflanke um $0,5$ eV nach kürzeren Wellen hin verschoben.

Dieser Unterschied läßt sich nicht auf Verunreinigungen der Aufdampfschichten zurückführen, da die Schichten unter saubersten Bedingungen hergestellt waren und Untersuchungen der K α -Linien dafür keine Anzeichen ergaben. Außerdem ist es gelungen, an Schichten, welche bei hohen Temperaturen (etwa 500° C) kondensiert und getempert waren, wieder das normale KB-Spektrum zu erhalten.

Es ist daher anzunehmen, daß die Verflachung der Bandstruktur durch starke Gitterstörungen der Probe verursacht wurde.

In diesem Zusammenhang sei bemerkt, daß die von FARINEAU veröffentlichte Si-Bande ebenfalls an aufgedampftem Material untersucht wurde, und ^{daß} die Strukturunterschiede zu der Bande von kompaktem Silicium daher unter Umständen auf die gleiche Ursache zurückzuführen sind.

b. Silicium-Metallverbindungen

Mg_2Si : Die Emissionsbande dieser Substanz gleicht in Einzelheiten der Bande von metallischem Silicium (Tafel 2). Das wird besonders deutlich, wenn die stark gegliederte Bande (in Tafel 8) durch Hoytkurven in drei Teilbanden aufgespalten wird. Wie bei reinem Silicium liegt der Schwerpunkt der Bande im oberen Teilband. Daran schließt sich nach der langwelligen Seite ein relativ schmales und niederes Band an, auf das schließlich ein breiter Ausläufer folgt. Außerdem wird auch das bei reinem Silicium gemessene Verhältnis der Maximalintensitäten der verschiedenen Teilbanden und die Relation ihrer Bandbreiten genau reproduziert.

Die Banden unterscheiden sich dagegen wesentlich in ihren absoluten Bandbreiten. Teilband A ist bei Mg_2Si nur etwa halb so breit wie in metallischem Silicium. Entsprechend sind auch die Teilbanden C und D bei Mg_2Si merklich weniger aufgespalten. Sie sind außerdem näher an das Hauptmaximum gerückt. Die reduzierten Bandenenden haben in der korrigierten Kurve die Energiewerte 1838,0 eV bzw. 1830,4 eV, so daß die Gesamtbreite damit nur 7,6 eV beträgt gegen 11,4 eV bei Silicium. Es kommt hinzu, daß das Bandmaximum von Mg_2Si um 0,3 eV nach kürzeren Wellen verschoben ist.

Die Absorptionskante (Tafel 8) ist im Gegensatz zum oberen Emissionsbandenende bei Mg_2Si um 0,5 eV nach größeren Wellen gegen die Siliciumkante verschoben, so daß der bei Silicium zwischen besetzten und leeren Elektronenzuständen gefundene Energieabstand hier vollständig überbrückt ist. In Wirklichkeit überlappen sich sogar die Emissions- und Absorptionsbande in einem Bereich von $0,3 \pm 0,6$ eV.

Die Mg_2Si -Kante erscheint wie die Si-Kante ohne Struktur, ihre Breite ist 1,05 eV, das reduzierte Kantenende liegt bei 1837,7 eV.

Die Calciumsilicide: In den Emissionsaufnahmen der drei Calciumverbindungen Si_2Ca , SiCa und SiCa_2 wurden die K β -Banden

durch die gleichzeitig angeregten und auf den Film fokussierten Ca K α -Linien gestört. Der Wellenlängenabstand zwischen der Si-Bande und dem Ca-Dublett in II. Ordnung beträgt zwar 50 X ; infolge ihrer wesentlich größeren Anregungswahrscheinlichkeit wurden die Linien aber während der Registrierung mehrfach überbelichtet und erschienen daher auf den Aufnahmen als eine breite Bande, deren langwelliger Ausläufer bis in den Wellenlängenbereich der Si-Bande reichte.

Alle Spektren mußten deshalb vor der Auswertung von dem relativ steil ansteigenden Untergrund, dessen Verlauf aus einer Leeraufnahme an reinem Calcium genau bekannt war, befreit werden.

Beim Vergleich der Kurven mit der Bande von reinem Silicium (Tafel 3) fällt vor allem auf, daß die Banden mit größer werdendem Calciumgehalt der Präparate abflachen und zunehmend schmaler werden. Der Abstand zwischen den Erhebungen A und C, der bei Si 3,7 eV beträgt, ist bei Si₂Ca nur noch 0,9 eV, er ist aber noch deutlich an dem Doppelmaximum bei 1836,9 und 1835,9 eV sichtbar. Eine sorgfältige Betrachtung der CaSi-Bande zeigt, daß hier die Erhebungen A und C noch enger aneinander gerückt sind und daß gleichzeitig die langwellige Bande so stark abgeschwächt ist, daß sie nur als schmale Schulter in Erscheinung tritt. Bei Ca₂Si kann innerhalb der Bande keine Struktur mehr beobachtet werden. Vermutlich sind hier die bei CaSi₂ und CaSi den Erhebungen A und C entsprechenden Teilbanden ganz verschwunden, bzw. sie überlagern sich vollständig.

Die Halbwertsbreite der drei Calcium-Banden verringert sich von 3,5 eV bei CaSi₂ bis 2,4 eV bei Ca₂Si. Die Unsicherheit bei der Angabe der absoluten Energielage und auch der relativen Verschiebungen der Bandenmaxima ist bei diesen Spektren wegen der Korrekturen, die für die Elimination des starken Untergrunds notwendig waren, größer als bei den übrigen Aufnahmen; sie beträgt etwa 0,3 eV. Es ist daher zweifelhaft, ob die Verschiebung des Maximums von CaSi gegenüber dem von Ca₂Si um 0,35 eV reell ist.

An die Haupterhebung schließt sich in den Aufnahmen von CaSi_2 auf der langwelligen Seite ein starker Ausläufer an, durch den die Bande eine Gesamtbreite erhält, die mit 11,0 eV mit der Bandbreite von Si vergleichbar ist. Bei CaSi ist der Ausläufer wesentlich schwächer und ist außerdem mit seinem Schwerpunkt näher an das Bandmaximum gerückt. Praktisch ist er nur an der Asymmetrie der Bande erkennbar. Im Spektrum von Ca_2Si ist der Ausläufer fast nicht zu beobachten. Die Bande verläuft nahezu symmetrisch zum Maximum. Die Gesamtbandbreite ist bei CaSi 6,85 eV und bei Ca_2Si 4,75 eV.

Die Absorptionsspektren der Phasen CaSi_2 und CaSi (Tafel 9) unterscheiden sich untereinander nur wenig. Die Kantenmitten sind um 1,05 bzw. 1,15 eV gegen die Si-Kante nach größeren Wellenlängen verschoben, ihre Breite beträgt 1,4 bzw. 1,1 eV. Die reduzierten Kantenenden liegen 0,20 bzw. 0,10 eV unterhalb des oberen kandes der entsprechenden Emissionsbanden. Da die Unsicherheit der Energieangabe bei CaSi_2 kleiner als der für die Überlagerung angegebene Wert sein dürfte, schließen die leeren und besetzten Zustände in dieser Phase vermutlich wie bei Metallen direkt aneinander an.

Im Unterschied dazu wird bei Ca_2Si zwischen den Banden eine 1,0 eV breite Energiezone beobachtet. Sie entsteht dadurch, daß das obere Emissionsbandenende dieser Substanz 0,4 eV unterhalb des CaSi_2 -Bandes liegt und die Absorptionskante umgekehrt um 0,6 eV nach größeren Energien gegen die Kante von CaSi_2 verschoben ist. Die Kantenbreite ist mit 1,2 eV mit den entsprechenden bei Si_2Ca und SiCa erhaltenen Werten vergleichbar.

Die Lithiumsilicide: Die untersuchten SiLi -Phasen enthalten 66,9 % und 50,3 % Silicium. Dem entsprechen die stöchiometrischen Verhältnisse SiLi_2 und SiLi_4 . Zur Untersuchung kam außerdem eine Phase mit 72,5 % Silicium. Da das Emissionsspektrum dieser Substanz in jeder Hinsicht der Bande von reinem Silicium ähnlich ist (Tafel 4), indem z. B. auf

das breite Maximum, das nur 0,2 eV kurzwelliger als bei Silicium liegt, praktisch im gleichen Abstand (3,2 gegen 3,5 eV bei Si) die horizontale Schulter C folgt, und in beiden Spektren ein deckungsgleicher 8 eV breiter Ausläufer die Bande nach der langwelligen Seite abschließt, ist anzunehmen, daß diese Phase Anhäufungen von reinem Silicium enthält und daher kein stöchiometrisches Gemisch von Si und Li darstellt. Tatsächlich sind nach BÖHM (13) nur die beiden Phasen SiLi_2 und SiLi_4 im Phasendiagramm durch einen deutlich beobachtbaren Haltepunkt ausgezeichnet.

Bei SiLi_2 und SiLi_4 weichen die Banden in mehreren Einzelheiten merklich von der Struktur des Si-Spektrums ab. Zwar liegt der Schwerpunkt und das Hauptmaximum bei der gleichen Energie im oberen Teil der Bande; dieser Teil ist aber in den Lithiumphasen als Ganzes gesehen schmaler und reicht nur bis zu einer um 0,4 eV kleineren Energie als bei Si. Der auffallendste Unterschied besteht darin, daß sich an Stelle der bei Si im Abstand von 3,5 eV auf das Bandmaximum folgenden breiten Schulter bei 4,5 eV ein steiles Nebenmaximum erhebt, das bei SiLi_2 fast die Höhe des Hauptmaximums erreicht. Bei einer genauen Betrachtung der Banden erkennt man allerdings zwischen den beiden Maxima noch eine sehr schmale Schulter, die eventuell von einem weiteren Teilband herrührt und vermutlich der Erhebung C bei Silicium entspricht (Tafel 9). Der langwellige Ausläufer erstreckt sich in diesen Spektren über wenige Elektronenvolt, so daß die reduzierte Gesamtbreite nur 10,6 eV bei SiLi_2 , bzw. 9,4 eV bei SiLi_4 gegenüber 11,4 eV bei reinem Silicium beträgt.

Die Bandunterschiede zu Silicium sind für beide Phasen etwa gleich, da die Kurvenstruktur ihrer Spektren weitgehend übereinstimmt. Praktisch unterscheiden sich die Banden nur in der Höhe des Nebenmaximums bzw. im Intensitätsanteil der Nebenbande an der Gesamtintensität. Für SiLi_2 beträgt er etwas mehr als 30 %, bei SiLi_4 ist er nur knapp 20 %.

Die von den SiLi-Phasen aufgenommenen Absorptionsspektren sind nicht zur Darstellung gebracht worden, da diese Substanzen bei Luftfeuchtigkeit ziemlich heftig reagieren und daher eine Verfälschung der Ergebnisse durch Veränderungen der Absorptionsschichten während der Herstellung nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden konnte.

c. Silicium-Sauerstoff-Verbindungen

Die Emissionsspektren dieser Gruppe unterscheiden sich deutlich von den Spektren der Si-Metallverbindungen. Während die Intensität dieser Banden von der langwelligen Seite allmählich, wenn auch zum Teil stark gegliedert bis zum Maximalwert, der im oberen Teil der Bande liegt, ansteigt und dann relativ steil abfällt (Tafel 1, 2 und 4), verlaufen die Kurven bei allen Siliciumoxyden nahezu symmetrisch zur Bandenmitte (Tafel 5). Die Hauptintensität der Banden hat sich in eine mittlere Erhebung verlagert, zu deren beiden Seiten die Intensität etwa in gleicher Neigung abfällt und allmählich ausläuft. In Tafel 5 wurden die Ausläufer als Schultern A und D und die starke Erhebung als Hauptmaximum C bezeichnet.

In Tafel 9 wurden die Photometerkurven in drei Hoytkurven aufgespalten. Bei SiO_2 und Beryll ist diese Aufgliederung von vornherein naheliegend, da beide Spektren über dem hoch- und niederenergetischen Intensitätsausläufer eine ausgeprägte Schulter bzw. ein Nebenmaximum aufweisen. Dieselbe Gliederung folgt bei einer genauen Analyse aber auch aus dem Verlauf der Spektren von Olivin und Diopsid.

Nach der Aufgliederung stimmt die Hauptbande C bei allen Oxyden in der Form und der Halbwertsbreite überein. Darüber hinaus erstrecken sich die Banden, wie aus der in Tabelle 2 angegebenen Lage der Nebenbanden und reduzierten Bandenden ersichtlich ist, innerhalb der Meßgenauigkeit über

den gleichen absoluten Energiebereich.

Die Unterschiede innerhalb der Spektren, die zwischen den Oxydbanden bestehen, sind verhältnismäßig klein. Sie erweisen sich als geringe Verschiebungen des Hauptmaximums, die allerdings außerhalb der Fehlergrenzen liegen. Das Maximum von Olivin liegt um 0,85 eV, das von Diopsid um 1 eV kurzwelliger als der Schwerpunkt der Teilbande C von Quarz, das Bandmaximum von Beryll ist dagegen um 0,6 eV nach kleineren Energien verschoben. (Tafel 10) Weitere Unterschiede bestehen im relativen Intensitätsverhältnis der Teilbanden. Während bei SiO_2 der niederenergetische Ausläufer $1/7$, der hochenergetische $1/3$ der integralen Intensität der Teilbande C erreicht, beträgt bei Olivin der Anteil von Teilband D nur $1/20$, dagegen der von Teilband A etwa $1/2$ davon. Bei Diopsid erreicht die Intensität der beiden Ausläufer je fast die Hälfte und die obere Teilbande von Beryll sogar $3/4$ der integralen Intensität der Hauptbande C. Im letzteren Fall tritt daher die Teilbande als starke Erhebung in Erscheinung.

Die eben genannten Werte, aber auch die für diese Spektren in Tabelle 2 angegebenen Energiewerte des Schwerpunkts der Banden A und D, sind mit einer relativ großen, durch die Aufgliederung der Intensitätskurven bedingten Unsicherheit behaftet.

Bei Si_2O_3 (Abb. 7 und 10) fällt das Maximum der stärksten Teilbande genau mit dem Bandmaximum von SiO_2 zusammen. Auch die nach der langwelligen Seite anschließende Teilbande hat sich gegenüber SiO_2 nur unwesentlich verändert. Dafür ist der kurzwellige Ausläufer in diesem Oxyd erheblich intensitätsstärker. Er hat fast die Intensitätshöhe der Bande C erreicht und stellt ein ausgeprägtes Vormaximum dar, dessen Lage innerhalb der Meßgenauigkeit (etwa 0,2 eV) unverändert blieb gegenüber dem Schwerpunkt der SiO_2 -Schulter und außerdem, darauf sei besonders hingewiesen, genau mit dem Schwerpunkt der KB-Bande von metallischem Silicium zusammenfällt. Schließlich sei erwähnt, daß auf der langwelligen Seite der

Oxydspektren ein "Satellit" erscheint (Tafel 5), der durch eine unverhältnismäßig große Intensität (etwa $1/4$ der Intensität der Mutterlinie) auffällt. Der Abstand vom Bandmaximum beträgt in allen Fällen 13,5 eV; auch die integrale Intensität ist in den verschiedenen Spektren etwa gleich, wenn die Bandenmaxima auf gleiche Höhe normiert sind.

Die Absorptionskanten von Diopsid, Beryll und SiO_2 (Tafel 10) gleichen untereinander noch stärker als die Emissionslinien. Außer bei SiO_2 , das bei 1852 eV ein schwaches Absorptionsminimum hat, erscheint auf keiner der Aufnahmen eine primäre Feinstruktur der Kante. Die Photometerkurven stellen symmetrische Arcustangenslinien dar, deren Wendepunkt bei allen drei Substanzen bei 1845,5 eV oder $6703,5 \text{ \AA}$ liegt.

Nach dem bereits beschriebenen Verfahren wurden die Spektren für die K-Niveaubreite korrigiert. Außerdem sind die Kantenenden durch eine lineare Verlängerung der Kantenflanke reduziert worden. Bei Berücksichtigung dieser Korrekturen beginnt die Absorption für Diopsid, Beryll bzw. Quarz bei 1844,5, 1844,8 bzw. 1845,0 eV, und der Abstand zwischen Emissions- und Absorptionsbande beträgt für diese Substanzen 6,7; 6,3 bzw. 6,0 eV.

Nach einer früheren Untersuchung erstreckt sich die SiO_2 -Absorptionskante, die direkt durch Eigenabsorption in einem Quarzspektrometerkristall entstanden ist, über 13 eV und hat auf der kurzwelligen Seite eine sehr ausgeprägte und komplizierte Struktur.

Es ist bereits erwähnt worden, daß dieser auffallende Unterschied nach BARRÈRE (23) einfach darauf zurückzuführen ist, daß sich bei der früheren Aufnahme eine sehr steile anomale Dispersionskurve des Quarzspektrometerkristalls der Absorptionskante überlagert hat.

d. Verbindungen von Silicium mit Elementen aus der 4. und 7. Reihe des Periodischen Systems

Hiermit sind die Substanzen SiC ; $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$; SiBr_4 und Na_2SiF_6 zusammengefaßt.

Die K-Bande von SiC (Tafel 2) ist in der genannten Arbeit von KERN (5) bereits einmal untersucht worden. Im Ergebnis stimmen die Messungen völlig mit den hier erhaltenen Resultaten überein. Die durch Kathodenstrahlen angeregte Bande wurde daher in Tafel 1 nicht nochmal dargestellt, und an Stelle einer ausführlichen Beschreibung der Bande werden hier nur ihre für die weitere Diskussion wichtigen Details hervorgehoben:

Die Bande erstreckt sich über einen 15 eV breiten Energiebereich. Die Intensitätskurve ist in dem an das Bandenmaximum anschließenden langwelligen Teil durch eine breite Schulter und eine relativ starke Erhebung aufgegliedert. In Tafel 8 wurde die Bande entsprechend in mehrere Hoytkurven zerlegt. Der Schwerpunkt liegt wie bei metallischem Silicium im oberen Teilband A, das mit 6,5 eV mehr als doppelt so breit ist wie die beiden anschließenden Teilbanden. Die Intensität fällt nach der kurzwelligen Seite des Maximums auch ziemlich steil ab, sodaß der obere Bandrand bei beiden Substanzen etwa zusammenfällt. Die Abstände der langwelligen Teilbanden vom Bandmaximum sind bei SiC im Mittel 2 eV größer als bei reinem Silicium. An der Erhebung D ist dieser Unterschied besonders deutlich, sie ist nämlich - zumindest in der korrigierten Kurve in Tafel 8 - praktisch ganz von der übrigen Bande getrennt.

Die Absorptionsbande von SiC (Tafel 8) stellt ebenfalls eine Arcustangens-Linie ohne eine sichtbare Feinstruktur dar. Die Kante ist relativ steil, sie hat etwa dieselbe Halbwertsbreite wie die Si-Kante (1,2 eV), ist aber um mehr als 1 eV gegen diese Kante nach kürzeren Wellen verschoben. Die Kantenmitte liegt bei 1840,9 eV, bzw. bei 6721,3 Å. Genau

der gleiche Wellenlängenwert wurde bei einer früheren Vermessung der Kantenlage (12) beobachtet. Durch die starke Verschiebung der Kante entsteht bei SiC ein großer Energieabstand zum K-Emissionsspektrum. Die Lücke zwischen oberem Bandrand und unterem Kantenende beträgt etwa $1,2 \pm 0,4$ eV gegenüber 0,1 eV bei reinem Silicium.

Das KB-Spektrum von $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ unterscheidet sich wesentlich von den Emissionsbanden von Si und SiC. Es stellt eine relativ schmale Bande dar. Der Schwerpunkt liegt bei der halben Energiehöhe, wo sich das Band zu einer hohen, sehr schmalen Linie erhebt. Ähnlich wie bei den Oxydspektren wird das Maximum auf der kurz- und langwelligen Seite von Ausläufern begleitet, die aber mit den breiten flachen Teilbanden der Oxyde weder in der Breite noch in der Struktur übereinstimmen. Der kurzwellige Ausläufer erscheint als schmale, am Bandenmaximum gemessen, ziemlich hohen Linie, die mit der Hauptbande kaum überlappt ist. In Abbildung 8 ist die Aufspaltung der Bande in Teilbanden herausgezeichnet. Das Bandenmaximum liegt bei 1834,9 eV, es ist merklich kurzwelliger als die Haupterhebung der Oxydspektren.

Der Verlauf der Absorptionskante von $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ entspricht etwa dem der SiC-Kante. Die Kantenmitte, die bei 1839,35 eV liegt, ist dagegen um 1,5 eV nach längeren Wellen verschoben. Da außerdem die Kantenbreite mit 2,2 eV größer ist als bei SiC, überlappt sich bei dieser Substanz der Absorptionsanstieg zum Teil mit der oberen Teilbande des Emissionsspektrums. (Tafel 8).

Der reduzierte Absorptionsanstieg liegt bei 1837,3 eV, das reduzierte obere Emissionsbandenende bei 1837,5 eV.

Silicium-Halogen-Verbindungen

Der eben beschriebenen KB-Bande von $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ gleicht das Emissionsspektrum von SiBr_4 bezüglich Lage und Intensitätsverteilung. Das schmale Maximum und der langwellige

Ausläufer der beiden Substanzen sind in Tafel 6 fast deckungsgleich und die Gesamtbreite der Banden ist in beiden Fällen 7,0 eV. Nur im oberen Teil der Bande zeigen sich Unterschiede, da die Bande von SiBr_4 ohne eine sichtbare Erhebung vom Bandmaximum relativ flach zum oberen Bandrand abfällt, während bei $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ der entsprechende Kurverlauf durch ein sehr deutlich ausgeprägtes Vormaximum unterbrochen ist.

Das KB-Emissionsspektrum von Na_2SiF_6 (Tafel 6) weicht sehr stark von allen übrigen Banden ab, da praktisch die gesamte Intensität der Emission in eine sehr schmale Linie fällt. Ihre Halbwertsbreite beträgt auf der Photometerkurve 1,5 eV, in der korrigierten Kurve (Tafel 8) sogar nur 0,9 eV. Im oberen Teil ist die Linie vollkommen symmetrisch; am kurzwelligen Fußende erscheint allerdings ein flacher intensitätsschwacher Ausläufer. Seine Intensität erreicht nicht ganz ein zehntel der integralen Linienintensität. Ohne diesen Ausläufer erstreckt sich die Bande über 4,5 eV. Das Linienmaximum liegt zwischen den Schwerpunkten der Banden von reinem Silicium und Siliciumdioxid bei 1832,6 eV.

Von der Absorptionskante dieser Substanz konnte nur die Lage der Kantenmitte bestimmt werden. Die Breite und die Struktur der Kante, insbesondere die Lage des Kantenfußpunktes waren nicht mit genügender Sicherheit festzulegen, da wegen der hohen Absorption der Bindungspartner nur mit solchen Schichten ausreichend belichtete Aufnahmen gemacht werden konnten, deren Dicke sehr klein, praktisch nur ein Bruchteil der optimalen Schichtdicke war. Als Folge davon war der Schwärzungs-contrast an der Kante wesentlich geringer als bei den übrigen Aufnahmen.

Die Kantenmitte, die in Tafel 8 eingezeichnet ist, liegt bei 1849,1 eV - der Meßfehler beträgt allerdings wegen der genannten Mängel $\pm 0,8$ Elektronenvolt -. Die Kante ist also auffallend weit von der Emissionsbande weg nach kürzeren Wellenlängen verschoben. Wenn angenommen wird,

daß der Kantenverlauf von Na_2SiF_6 mit dem der Oxyde oder der Siliciummetallverbindungen vergleichbar ist, errechnet man zwischen der Emissions- und Absorptionsbande einen Abstand von mindestens 13 eV.

3. Primäranregung der K β -Banden

Die Emissionsspektren von Silicium, Karborund und den Oxyden SiO_2 und Beryll und von Na_2SiF_6 wurden außer in Fluoreszenz auch durch Elektronenstoß angeregt. Die Photometerkurven der nach beiden Methoden erhaltenen Aufnahmen sind in Tafel 6 übereinandergezeichnet. Es fehlen in dieser Abbildung die Banden von Si und SiC, da sich die Primärspektren bei diesen Substanzen in keiner Weise von den Fluoreszenzbanden unterscheiden.

Auch die beiden Kurven von SiO_2 bzw. $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ gleichen sich weitgehend, was die Lage und die allgemeine Form der Bande betrifft. Doch ist hier innerhalb der Bandenstruktur ein bemerkenswerter Unterschied zu beobachten:

Bei SiO_2 ist in der punktiert gezeichneten Primäraufnahme die kurzwellige Flanke so stark verbreitert, daß die horizontale Schulter der in der Abbildung durchgezogenen Kurve praktisch verschwindet und die Intensität flach und ohne Struktur zum oberen Bandrand abfällt. In ähnlicher Weise verschwindet auch die in der Fluoreszenzbande von Beryll zwischen den Erhebungen bei 1833,9 eV und 1831,5 eV beobachtete Einsattelung, so daß die Kurve hier ebenfalls nach der kurzwelligen Seite ohne Erhebung flach ausläuft, während allerdings das Maximum und der langwellige Teil der Bande in der Primäraufnahme fast unverändert bleibt.

Es ist nicht wahrscheinlich, daß diese Veränderung durch fehlerhafte Belichtung bzw. Registrierung verursacht worden ist, da die verschiedenen Aufnahmen gleich stark exponiert waren. Da die Primärspektren bei 3,5 kV und höchstens 20 Watt innerhalb von zwei Stunden aufgenommen wurden,

dürfte auch die Veränderung der Substanzen durch Erhitzung für eine Erklärung der Bandunterschiede nicht in Frage kommen. Dafür gaben außerdem Debye-Scherrer-Aufnahmen, die vor und nach der Bestahlung gemacht wurden, keinerlei Hinweise.

Es ist daher nicht ausgeschlossen, daß die Abweichungen zwischen den Primär- und Sekundärspektren auf prinzipiellen Unterschieden zwischen den verschiedenen Anregungsarten beruhen. In Abschnitt VI wird diese Annahme näher erläutert.

Der überraschend große Unterschied zwischen der breiten Primärkurve von Na_2SiF_6 und der entsprechenden, schmalen Fluoreszenzlinie ist allerdings ohne Zweifel auf eine Zerstörung der Probe bei Primäranregung zurückzuführen, vermutlich sogar auf eine Oxydation, da das Primärspektrum den Oxydbanden ziemlich ähnlich ist und in ihm außerdem der nur von den Oxydspektren her bekannte β -Satellit erscheint.

VI. Diskussion der K β -Emissions- und Absorptionsbanden

1. Die Deutung der Spektren

Nach den Beschreibungen der Spektren im vorangegangenen Abschnitt lassen sich den verschiedenen untersuchten Verbindungsgruppen charakteristische Strukturformen der Si K β -Emissionsbanden zuordnen.

So ist beispielsweise bei metallischem Silicium und SiC, in denen die Atome im gleichen Kristallgitter tetraedrisch und im wesentlichen kovalent aneinander gebunden sind, die Bande durch eine mehrfach gegliederte Intensitätskurve gekennzeichnet, die vom unteren Bandrand aus langsam bis zum Maximum ansteigt, welches im oberen Teil der Bande liegt, und dann ziemlich steil nach der kurzwelligen Seite abfällt.

Bei SiO₂ und den andern Oxyden liegt der Schwerpunkt der Bande in halber Bandhöhe, von wo aus die Intensitätskurve nach beiden Seiten fast symmetrisch über breite Schultern ausläuft; und auch bei den beiden Molekülkristallen SiBr₄ und (Si(C₆H₅)₂)₆ sind die Banden, die sich von allen andern Spektren charakteristisch unterscheiden fast miteinander deckungsgleich.

Es liegt deshalb nahe, die Banden im wesentlichen als Abbilder der normalen Konfiguration der Valenzelektronen im Sinne von SKINNER zu deuten, denn es ist unwahrscheinlich, daß die Bandstrukturen von Anregungszuständen herrühren, bei welchen die Valenzelektronenkonfiguration durch besondere Anregungsprozesse für mehrere Stoffe gleich verändert war. Ihr Einfluß wird, wenn er überhaupt vorhanden ist, vermutlich nur in weniger charakteristischen Einzelheiten sichtbar sein, während zumindest die größten Züge der Spektren - wie in Abschnitt 3 näher erläutert wird - mit der Niveaudichteverteilung der Valenzelektronen übereinstimmt.

Aus dem unterschiedlichen Bandenverlauf von kompaktem und aufgedampftem Silicium ergeben sich dafür weitere Anhalts-

punkte: In Abschnitt III ist vermutet worden, daß die Bandunterschiede durch Störungen der Elektronenkonfiguration an Gitterfehlstellen der Siliciumschichten entstehen. Die Bande dieser Schichten, in welcher die für Silicium charakteristisch gegliederte Struktur vollkommen abgeschliffen ist, ist daher ein Modell, an dem deutlich wird, wie sich Umordnungen innerhalb des Valenzbandes auf die Spektren auswirken, auch dann vermutlich, wenn die Umordnungen auf andere Ursachen zurückzuführen sind. Wenn demnach das Valenzband bei der Röntgenanregung zum überwiegenden Teil durch besondere Anregungszustände im Sinne von PARRAT gestört würden, dürfte sich das Spektrum von kompaktem Silicium nicht so deutlich vom flachen Kurvenverlauf der Bande des aufgedampften Si unterscheiden, wie es wirklich beobachtet wird.

Für metallisches Silicium und SiC hat KERN eine befriedigende Übereinstimmung im Verlauf der Emissionsbanden und theoretischen Kurven nachgewiesen. Dieser Befund ist ein weiteres wichtiges Argument für die Deutung der Spektren als Abbilder der normalen Elektronenkonfiguration. Die wichtigsten Punkte der Diskussion werden daher hier nochmals wiedergegeben. In Abbildung 8 ist der von HERMAN (24) für Si und von KOBAYASI (25) für SiC gerechnete Verlauf des Valenz- bzw. Leitungsbandes in Abhängigkeit vom Ausbreitungsvektor gezeichnet. Das Valenzband besteht aus vier Teilbanden, von denen die beiden oberen vollständig miteinander entartet sind. Das mittlere Teilband reicht bei beiden Substanzen in den Energiebereich des entarteten Bandes, das untere schließt bei Silicium direkt an das mittlere an, während es bei SiC von den übrigen durch eine Energielücke getrennt ist. Wie aus Tafel 8 ersichtlich ist, besteht in allen diesen Details eine zu erkennende Übereinstimmung mit den Strukturen der dort wiedergegebenen Emissionsbanden.

Die gerechneten Energieverhältnisse zwischen Valenz- und Leitungsband sind ziemlich kompliziert, so daß die Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen nicht direkt sichtbar

ist. Nach den Berechnungen folgt auf die besetzten Elektronenzustände bei Silicium eine 1,1 eV und bei Siliciumkarbid eine 2,5 eV breite verbotene Zone, die durch optische Absorptionsmessungen bestätigt ist. Der dieser Zone entsprechende Abstand zwischen Emissions- und Absorptionsbande beträgt dagegen nur 0,1 bzw. 1,2 eV. Dieser Unterschied erklärt sich jedoch daraus, daß die rechnerisch und durch optische Absorptionsmessungen ermittelte Energielücke in Abbildung 8 dem kleinsten senkrechten Abstand zwischen den besetzten und leeren Bändern

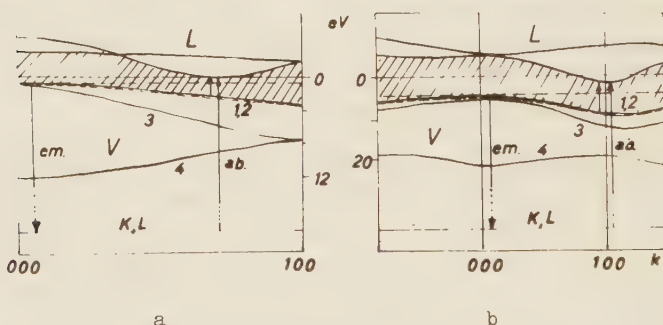


Abb. 8. Theoretische Bandkurven von Si (a) n. Herman und SiC (b), nach Kobayasi

bei (1,0) bzw. (0,6; 0;0) entspricht, während im Röntgenspektrum der obere Bandrand und das untere Kantenende mit dem obersten besetzten Teilband bei (0;0;0) bzw. mit dem untersten leeren Teilband bei (1;0;0) bzw. (0,6;0;0) zu identifizieren sind, deren energetischer Abstand in Abb. 6 tatsächlich auch nur 0,2 bzw. 1,5 eV beträgt.

Nach MULLANEY (26) u. a. entstehen die vier Teilbänder des Valenzbandes dadurch, daß die vier äußeren Elektronenzustände der isolierten Si-Atome durch die starke Wechselwirkung der Atome im Kristallverband aufspalten. Dabei ordnen sich entsprechende Elektronen der verschiedenen Nachbaratome innerhalb des Valenzbandes zu geschlossenen Gruppen an, die sich unter Umständen durch verschiedene Mischungsanteile der

s-, p- und d-Symmetrien voneinander unterscheiden, aber alle gleich groß sind.

Man sollte demnach aus dem KB-Spektrum, das wegen der Auswahlregeln nur die Zustände mit p-Symmetrie wiedergibt, dadurch ein Abbild der gesamten Valenzbande erhalten, daß die Teilbanden des Spektrum auf gleiche integrale Intensität normiert werden.

KERN hat aus einer genauen Analyse der entsprechenden K- und L-Banden von Si, SiC und SiO₂ Anhaltspunkte für die Gültigkeit dieser Auffassung erhalten. Eine eindeutige experimentelle Nachprüfung war indes nicht möglich. Im folgenden werden daher die Siliciumbanden und ihre Veränderungen in den verschiedenen untersuchten Stoffen nur bezüglich ihres p-Symmetrieanteils diskutiert.

2. Bandenstruktur und Bindungszustand

a. Homöopolare Bindung

Nach den Ergebnissen der Untersuchung der $K\alpha$ -Spektren sind die Siliciumatome sowohl in metallischem Silicium als auch in SiC überwiegend homöopolar gebunden. Auf Grund von Strukturanalysen ist ferner bekannt, daß die Bindungswerten der Si -Atome bei beiden Substanzen jeweils nach den Ecken eines Tetraeders gerichtet sind, der um jedes Si -Atom von den Nachbaratomen gebildet wird, und daß alle Tetraeder zusammen ein Diamantgitter aufbauen.

Es scheint, daß die Ähnlichkeit der $K\beta$ -Bande von Si und SiC , die in einer etwa gleich starken Aufspaltung, der gleichen Energielage und einer weitgehend übereinstimmenden Intensitätsverteilung zum Ausdruck kommt, gleichermaßen auf den selben Bindungszustand und die-selbe Struktur zurückzuführen ist. Jedenfalls ist die Bande des Siliciumtetrabromids, in dem Silicium nach einer Reihe von Untersuchungen auch homöopolar und tetraedrisch an seine Nachbarn gebunden ist, nicht mit den Spektren von Si und SiC vergleichbar und der Grund besteht sicher darin, daß die $SiBr_4$ -Tetraeder abgeschlossene Moleküle sind, zwischen denen keine Wechselwirkung besteht, da sie nur locker durch Van der Waals-Kräfte aneinander gebunden sind, während bei Si und SiC die Si -Atome durch die Atome einer vergleichsweise großen Umgebung stark beeinflußt werden.

Man sieht das sehr deutlich beim Vergleich der Bandaufspaltung in den verschiedenen Spektren: Der für die Gesamtbandbreite gemessene Wert ist bei Silicium 11,3 eV, bei Siliciumkarbid sogar 15 eV; er ist dagegen bei $SiBr_4$ mit 7 eV wesentlich kleiner.

Offensichtlich ist also die allgemeine Form der $K\beta$ -Emissionsbande von Silicium und SiC wirklich nur für einen Festkörper charakteristisch, in dem die Siliciumatome kovalent an die Nachbaratome gebunden sind.

Nach Leitfähigkeits- und Zyclotronresonanzmessungen sowie Untersuchungen der optischen Absorption sind Silicium und Siliciumkarbid Halbleiter mit einer 1,1 bzw. 2,5 eV breiten Energiezone. Die Röntgenabsorptionsmessungen bei Si und SiC weichen bei einer ersten Betrachtung ziemlich stark von diesen Ergebnissen ab, indem die besetzten und freien Elektronenzustände nach der hier vorliegenden Untersuchung nur 0,1 bzw. 1,2 eV voneinander getrennt sind.

Aber eine genaue, im vorangegangenen Abschnitt skizzierte Diskussion zeigt, daß diese Abweichungen wahrscheinlich zwangsläufig aus dem "unebenen Bandverlauf" der Elektronenbänder folgen, der aus theoretischen Bandkurven bekannt ist und in Abb. 8 deutlich zur Erscheinung kommt; denn wenn die freien und besetzten Zustände auf ein tiefer liegendes Röntgenniveau, das in der Darstellung der Abb. 8 praktisch horizontal verläuft, bezogen werden, rücken die Energiewerte des obersten Valenzbandes und des ersten leeren Leitungsbandes wesentlich näher zusammen als bei den optischen Absorptionsübergängen - die mit in die Figur eingezeichnet sind. - Der Energieabstand ist dann tatsächlich auch nur 0,2 bzw. 1,5 eV.

b. Ionogene Bindung

Na_2SiF_6 unterscheidet sich im Bindungscharakter am stärksten von reinem Silicium. Die Vermessung der $K\alpha$ -Linien haben gezeigt, daß Silicium in dieser Substanz zum überwiegenden Teil ionogen gebunden ist. Daher muß aus dem Vergleich der Banden von Na_2SiF_6 und Si ein Zusammenhang zwischen Bindung und Bandenform besonders deutlich werden.

Tatsächlich ist die beim Element beobachtete breite und charakteristisch gegliederte Bande bei Na_2SiF_6 bis auf einen schwachen Ausläufer auf der kurzwelligen Seite des Spektrums in eine sehr schmale, symmetrische Linie zusammengeschrunpft. Die Linienbreite beträgt, wenn der Ausläufer nicht zur Bande gerechnet wird, was wahrscheinlich richtig ist, da er vermutlich durch Doppelionisationszustände hervorgerufen wird, kaum 1 eV, d. h. der Ausgangszustand der Emission ist praktisch mit dem Energiezustand der inneren K- oder L-Elektronen vergleichbar. Eine so starke Bandentartung ist nach allgemeinen theoretischen Überlegungen nur bei geschlossenen Elektronenschalen möglich.

Mit ziemlicher Sicherheit muß deshalb die Emissionsbande von Na_2SiF_6 durch Elektronenübergänge aus einer geschlossenen Fluor-Elektronenschale in die ionisierten Si K-Niveaus gedeutet werden; d. h., es muß - in Einklang mit den Resultaten aus der Untersuchung der K α -Linien - angenommen werden, daß die Bindungselektronen durch die starke Elektronenaffinität von Fluor von den Si-Atomen abgetrennt werden und mit den Valenzelektronen der die Si-Atome umgebenden F-Atome geschlossene Elektronenschalen bilden.

Die daraus folgende starke Isolierung der Si-Atome wird besonders in dem Abstand zwischen der Emissions- und Absorptionsbande deutlich, denn die Bindungselektronen des Si-F-Oktaeders gelangen nur durch Überspringen einer diesem Abstand ungefähr entsprechenden Energieschwelle in freie Elektronenzustände, die nach dieser Untersuchung mindestens 10 eV breit ist.

c. Die intermediäre Bindung der Siliciumoxyde

Bei allen untersuchten Si-Oxyde, abgesehen von Si_2O_3 , befinden sich die Siliciumatome in den Mittelpunkten von Sauerstofftetraedern. Wenn die emittierenden Atome durch die Tetraeder in ähnlicher Weise nach außen hin abgeschirmt werden wie die Si-Atome in den Fluoroktaedern bei Na_2SiF_6 , dann sollten die Emissionsspektren bei allen Oxyden als schmale Bande erscheinen, die nach Lage und Bandbreite völlig miteinander übereinstimmen.

Tatsächlich enthalten die Spektren von Quarz; Beryll; Diopsid und Olivin eine verhältnismäßig scharfe Linie, deren Schwerpunkt jeweils nur wenig entfernt ist von einem mittleren Energiewert und deren Halbwertsbreite auf allen Aufnahmen etwa 2 eV beträgt. Ohne Zweifel bilden diese Linien auch den Hauptbestandteil der beobachteten Spektren. (Tafel 10)

Eine genaue Betrachtung der Banden zeigt jedoch, daß die Spektren ganz wesentlich von der Na_2SiF_6 -Bande verschieden sind. Abgesehen davon, daß die integrale Intensität der Ausläufer zu beiden Seiten der Linien, die in dem angenommenen Fall durch besondere Anregungsprozesse hervorgerufen werden müßten, unverhältnismäßig groß wäre, stützen besonders zwei Argumente

die Auffassung, daß das Valenzband der Oxyde erst nach Einbeziehung aller Struktureinheiten durch die Banden dargestellt wird. Einmal reicht das L-Band von Quarz, das von SKINNER (27) untersucht wurde und mittels der den $K\alpha$ -Linien entsprechenden Energie genau der K-Bande zugeordnet werden kann, über den gleichen Energiebereich wie die gesamte K-Bande.

Das zweite und wichtigere Argument folgt aus den Bandunterschieden von SiO_2 und Si_2O_3 . Es wurde gezeigt, daß bei Si_2O_3 an Stelle der relativ flachen, hochenergetischen Schulter von Quarz sich ein deutliches Vormaximum erhebt, das genau bei der Energie des Hauptmaximums von reinem Silicium liegt. Da in diesem Oxyd Silicium nur dreimal an Sauerstoff und einmal wieder an Silicium gebunden ist (6), kann die kurzwellige Erhebung offenbar auf einen durch die Si-Si-Bindung verstärkten kovalenten Bindungsanteil zurückgeführt werden. Das heißt natürlich, daß auch bei Quarz und den übrigen Oxyden die der Schulter entsprechende Teilbande durch einen ähnlichen, wenn auch kleineren kovalenten Bindungsanteil mittelbar oder unmittelbar vom Hauptteil der Bande abgespalten wird.

Nach den Ergebnissen der $K\alpha$ -Untersuchungen und nach Berechnungen von PAULING aus dem Verhältnis der Elektronegativitäten von Silicium und Sauerstoff beträgt der Anteil etwa 50 % von der Gesamtbindung.

Bei Quarz schließen die SiO_4 -Tetraeder in einem räumlichen Gitter direkt aneinander an, so daß alle Atome allein über Si-O-Brücken miteinander in Wechselwirkung stehen. Bei Diopsid, Beryll und Olivin, worin die Tetraeder zu Ketten oder Ringen zusammengeschlossen bzw. vollkommen voneinander getrennt sind, ist dagegen die gegenseitige Beeinflussung der emittierenden Atome auch zum Teil bzw. nur über die Metallionen Mg^{2+} , Al^{3+} und Be^{2+} möglich.

Es ist bemerkenswert, daß trotz dieses Unterschiedes die Spektren in ihrer gesamten Struktur weitgehend miteinander übereinstimmen. Das bezieht sich vor allem auf die Breite

und den Energieabstand der einzelnen Teilbanden vom Bandmaximum, die nach Tafel 10 im Mittel 3,5 eV bzw. 2,5 eV betragen.

Offenbar machen sich diese Unterschiede der Wechselwirkung, die sicher sehr klein sind, aber immerhin eine systematische Verschiebung der $K\alpha$ -Spektren verursachen, in den KB -Banden kaum bemerkbar. Wahrscheinlich erfährt nur die Intensität der einzelnen Teilbanden, d. h. deren p-Symmetrieanteil, eine Veränderung, allerdings ließ sich auch dazu kein einfacher Zusammenhang mit den angenommenen Unterschieden der Wechselwirkung feststellen. Vermutlich können hier erst theoretische Bandberechnungen die Verhältnisse deutlich machen.

d. Die Bindung im Molekulkristall

Nach den Untersuchungen von DENK (14) bildet $(Si(C_6H_5)_2)_6$ ebenso wie $SiBr_4$ Kristalle, deren Moleküle chemisch für sich abgeschlossen und elektrisch neutral sind und im Kristallverband daher nur durch Van der Waalskräfte zusammengehalten werden. Innerhalb der Moleküle ist Silicium bei beiden Substanzen im wesentlichen homöopolar an die Nachbarn gebunden.

Ogleich der Aufbau der beiden Stoffe sonst völlig verschieden ist, $-SiBr_4$ bildet einfache Tetraeder, während $(Si(C_6H_5)_2)_6$ eine komplizierte Ringstruktur besitzt, bei der jedes Si-Atom an zwei Phenylreste gebunden ist; zeigt ein Vergleich der Emissionsspektren untereinander und mit den bereits besprochenen Spektren, daß vor allem die genannten gemeinsamen Bindungsmerkmale den Intensitätsverlauf der Spektren bedingen.

Es erscheint in beiden Banden genau übereinstimmend bei 1834,9 eV ein steiles Maximum (Tafel 6). Der jeweils daran anschließende langwellige Ausläufer ist ebenfalls fast deckungsgleich. Außerdem haben beide Banden ziemlich genau die gleiche Breite, die mit 7,0 eV deutlich kleiner ist als bei den Atomkristallen Si und SiC.

Die Banden sind ferner mehrfach und in gleicher Weise gegliedert; sie unterscheiden sich dadurch ebenso deutlich von der $K\beta$ -Linie des Ionenkristalls Na_2SiF_6 .

Die bei den beiden Banden beobachtete Strukturform ist sehr wahrscheinlich für die Banden aller Si-Molekulkristalle kennzeichnend, denn nach den bisherigen Ergebnissen wird man einerseits erwarten, daß die Elektronenzustände des Valenzbandes bei diesen Kristallen weniger aufspalten als in den wesentlich stärker gebundenen Atomkristallen, und andererseits, daß die Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen durch die gerichteten, kovalenten Bindungen innerhalb der Moleküle sicher größer ist als in einem Ionenkristall, bei dem die emittierenden Atome völlig isoliert sind. Man kann allerdings nicht ausschließen, daß die beobachtete Aufspaltung der Banden auch zu einem Teil durch eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen vermittels Van der Waals-Kräfte verursacht wird.

Die Banden von SiBr_4 und $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ unterscheiden sich praktisch nur dadurch, daß über dem flachen oberen Bandrand von SiBr_4 bei der zweiten Substanz eine ausgeprägte Erhebung erscheint. Da die Absorptionsbande dieser Substanz in ihrem unteren Teil die Emissionsstruktur überlagert, ist es denkbar, daß sie gar nicht zur eigentlichen Bande gehört. Jedoch zeigt eine genaue Diskussion der in diesem Fall für die Emission der Linie verantwortlichen Prozesse (Seite 67), daß die andere Auffassung wahrscheinlicher ist, nach der die der Bande vorgeschobene Linie durch eine normale Aufspaltung des Valenzbandes entsteht.

e. Die Silicium-Metallbindung

Bei der Diskussion der $K\alpha$ -Spektren von den Phasen CaSi_2 ; CaSi und Ca_2Si hat die Energielage der Dublett Komponenten zusammen mit den Ergebnissen der Strukturanalysen zu der Auffassung geführt, daß sehr wahrscheinlich die Si-Atome in CaSi_2 nur innerhalb von Si-Schichten und in CaSi nur in Si-Ketten kovalent gebunden sind, ferner, daß Si-Ca-Bindungen bei CaSi_2 vermutlich noch keinen Einfluß auf die Spektren haben und sich auch

bei CaSi kaum auf sie auswirken, während dagegen bei Ca_2Si der Bindungscharakter und ebenso das $K\alpha$ -Spektrum im wesentlichen durch salzartige Si-Ca-Bindungen bestimmt sind.

Beim Vergleich der $K\beta$ -Bande von diesen drei Phasen mit der Bande von reinem Silicium wurde deutlich, daß die breite, charakteristisch gegliederte Struktur dieser Bande mit wachsendem Metallgehalt der Proben wesentlich schmaler und einfacher wird, mit anderen Worten, daß die Banden zunehmend Liniencharakter bekommen: Im CaSi_2 -Spektrum erscheint wohl noch ein starker langwelliger Ausläufer, auch ist das Nebenmaximum C noch gut sichtbar, es schließt sich aber schon enger an das Hauptmaximum an (Tfl. 3). Bei CaSi fallen diese Erhebungen praktisch zusammen, gleichzeitig ist auch der wesentlich schwächer gewordene Ausläufer mit seinem Schwerpunkt näher an die Hauptbande gerückt, während bei Ca_2Si schließlich die p-Energiezustände der Valenzelektronen in eine ziemlich schmale Bande fallen.

Aus dem Gesamtergebnis der Untersuchung der $K\alpha$ - und $K\beta$ -Spektren läßt sich also das gleiche Resultat ablesen, das bei der Diskussion der Na_2SiF_6 -Bande gefunden wurde, und nach dem die Valenzelektronenzustände bei überwiegend ionogener Bindung der Kristallbausteine sehr stark entartet sind.

Es besteht allerdings insofern ein wichtiger Unterschied, als die Emissionsbanden der Si-Ca-Verbindungen genau beim Schwerpunkt der Bande von reinem Silicium erscheinen, während das Bandmaximum bei Na_2SiF_6 und auch bei den Oxyden um mehrere Elektronenvolt nach langen Wellen verschoben ist. - Vielleicht hängt dies nur damit zusammen, daß die Si-Atome in Na_2SiF_6 positiv in Ca_2Si dagegen negativ geladen sind.

Die Absorptionsspektren der drei Ca-Si-Phasen bestätigen noch einmal den wachsenden Salzcharakter der Si-Metallbindungen von Si_2Ca bis SiCa_2 , wobei zu berücksichtigen ist, daß bei Verbindungen mit stärkerem Salzcharakter die Kanten i. a. weiter von den entsprechenden Emissionsbanden weg nach kurzen Wellen verschoben sind. Bei CaSi_2 fallen die freien und besetzten Zustände wie bei Metallen zusammen, wahrscheinlich weil eben Silicium in dieser Substanz mit Calcium nur eine

metallähnliche Phase bildet. Bei CaSi sind Absorptions- und Emissionsbande fast um den gleichen Betrag wie bei reinem Silicium getrennt und bei Ca_2Si entsteht schließlich eine 1,0 eV breite Energielücke, die allerdings noch nicht vergleichbar ist mit der entsprechenden Energielücke bei den Siliciumoxyden.

Die Bande der Ca_2Si entsprechenden Phase Mg_2Si weicht ziemlich stark von der schmalen Linie dieses Silicides ab. Die Photometerkurve weist vor allem auf der langwelligen Seite des Maximums eine ausgeprägte Erhebung auf, auf die außerdem noch ein verhältnismäßig breiter Bandausläufer folgt. Die Bande gleicht daher äußerlich den Kurven von Si und SiC, mit denen sie zusammen in Tafel 2 dargestellt ist.

Nach Strukturanalysen ist in Mg_2Si jedes Si-Atom von acht Mg-Atomen umgeben, die zu einem Würfel angeordnet sind. Da ein Würfel aus zwei sich durchdringenden Tetraeder mit gleichem Mittelpunkt gedacht werden kann, sind i. a. für die Bindung vier nach den Ecken eines der beiden Tetraeder gerichtete Si-Valenzen verantwortlich gemacht worden und WELKER (19) hat daraus geschlossen, daß die Mg-Si-Bindungen vorwiegend homöopolaren Charakter haben sollten.

Die Ähnlichkeit der sehr charakteristischen Intensitätsabstufung bei den Banden von Si und SiC einerseits und Mg_2Si andererseits stützt offenbar bei einer ersten Betrachtung diese Annahme. Aus der Tatsache allerdings, daß die Aufspaltung der Valenzelektronenzustände bei Mg_2Si erheblich geringer ist als bei Si und SiC - die Gesamtbandbreite beträgt nur 7,8 eV gegenüber 11, bzw. 15 eV; es ist insbesondere das obere Teilband bei Mg_2Si nur etwa halb so breit wie bei Si bzw. SiC - folgt im Zusammenhang mit den entsprechenden Ergebnissen bei Ca_2Si und Na_2SiF_6 ohne Zweifel, daß die Mg-Si-Bindung einen erheblichen Anteil einer ionogenen Bindung enthält. Er ist aber sicher nicht so stark überwiegend wie bei Ca_2Si . Dieses Resultat stimmt damit vollkommen überein, daß die Si-Atome in Mg_2Si nach den Untersuchungen der $\text{K}\alpha$ -Linien merklich, wenn auch nicht so stark wie bei Ca_2Si negativ geladen sind. Die Absorptionsbande schließt bei Mg_2Si wie bei Metallen

direkt an das K β -Emissionsspektrum an, während nach Widerstandsmessungen das Silicid ein Halbleiter ist. Bei der Diskussion der Banden von Si und SiC wurde darauf hingewiesen, daß der Bandabstand im Röntgenspektrum wahrscheinlich durch den "unebenen Bänderverlauf" verschmälert wird - unter Umständen um 0,8 - 1 eV.- Da die verbotene Energiezone bei Mg₂Si an sich nur 0,9 eV breit ist (19), steht deshalb auch die beobachtete Überlagerung der Emissions- und Absorptionsbande nicht im Widerspruch mit den Resultaten aus den bekannten Untersuchungen.

Nach den Ergebnissen der Vermessung von den K α -Linien der Si-Li-Phasen besteht zwischen Silicium und Lithium wenn überhaupt nur eine relativ schwache, salzartige Bindung. Es ist aber sehr viel wahrscheinlicher, daß die verschiedenen Atome nur eine intermetallische Phase bilden.

Bei der lithiumärmsten Legierung Li₂Si₃ sind Si und Li nach der Deutung des Phasendiagramms nicht einmal stöchiometrisch; d. h., die Si-Atome bilden innerhalb der Mischung abgeschlossene Si-Kristallbereiche. Damit ist es zu erklären, daß das Spektrum dieser Substanz mit der Bande von reinem Silicium fast deckungsgleich ist. Nur das Nebenmaximum C bei 1832,2 eV erscheint bei Si₃Li₂ etwas abgeflachter.

Bei SiLi₂ und SiLi₄ führt die Deutung der Bandstruktur zum Teil auf Schwierigkeiten. Nach den bisherigen Ergebnissen sollte die Aufspaltung der Bande bei größerem Lithiumgehalt der Substanzen kleiner sein als bei Si₃Li₂. Tatsächlich hat sich auch das Hauptband bei SiLi₂ und SiLi₄ gegenüber dem der lithiumärmeren Phase verschmälert und das Teilband C ist in beiden Fällen nach 1832,9 eV, also näher an den Schwerpunkt der Bande gerückt und ist gleichzeitig wesentlich intensitätsschwächer geworden. Dagegen erscheint aber bei SiLi₄ am langwelligen Ende der Bande eine ausgeprägte Linienstruktur, die bei Li₂Si noch stärker hervortritt und fast die Intensität der Hauptbande

erreicht.

Da das Maximum der Linien in beiden Phasen bei 1831,4 eV, also um 0,8 eV kurzwelliger als das Hauptmaximum der Bande des Siliciumoxyds liegt, läßt sich die Struktur nicht auf eine Oxydation der Proben zurückführen. Nach der Analyse der Substanzen entstehen die Linien auch nicht durch Bindungen der emittierenden Si-Atome an irgendwelche Fremdatome; sie werden außerdem nicht durch einen Absorptionseffekt hervorgerufen.

Es ist daher nur denkbar, daß die Linien besonderen Anregungsprozessen entsprechen, d. h., daß sie gar nicht zur eigentlichen Bande gehören. Das folgt auch daraus, daß offensichtlich gar kein Zusammenhang zwischen der Linienintensität und dem Lithiumgehalt der Substanzen besteht. Die Höhe des Nebenmaximums ist nämlich bei SiLi_2 größer - die Bande unterscheidet sich in der lithiumärmeren Phase also stärker vom Si K β -Spektrum - als bei SiLi_4 . Dabei sollte es genau umgekehrt sein, wenn die Linien als wirkliches Abbild der Elektronenkonfiguration deren Veränderung durch das in Silicium gelöste Lithium widerspiegelte.

Wenn man nun die Linienstruktur ganz aus den Banden der beiden Si-Li-Phasen eliminiert, wird die aus der Untersuchung der K α -Linien geforderte Ähnlichkeit zwischen den Spektren der CaSi- und der Li-Si-Verbindungen tatsächlich sichtbar. Dann bestehen die Banden von SiLi_4 und SiLi_2 ebenfalls nur aus der Hauptbande A bei 1836,0 eV und einem nur sehr kleinen langwelligen Ausläufer.

Allerdings ist die Aufspaltung der Bande dann immer noch etwas größer als in den Ca-Siliciden, was aber damit in Einklang ist, daß die Si-Atome in den Li-Si-Phasen weniger stark von den Partnern beeinflusst werden als in den Ca-Si-Phasen; es sei daran erinnert, daß die K α -Linien der Lithium-Phasen insgesamt um 0,2 X weniger nach langen Wellen hin verschoben sind als die entsprechenden Linien der Ca-Verbindungen.

Im nächsten Abschnitt wird die Möglichkeit diskutiert, daß die Linienstruktur auf der langwelligen Seite des Banden-

maximums durch Excitonenbildung im emittierenden Atom entsteht.

3. Störung der normalen Bandenform der Emissionsspektren

Die Diskussion der Spektren ging davon aus, daß die Banden im wesentlichen Abbilder der Elektronendichte darstellen. Eine Reihe Beobachtungen hatte diese Deutung bestätigt. Wie sich im Verlauf der Diskussion zeigte, weisen indes Einzelheiten der Bandstrukturen, vor allem die Abweichungen bei einigen Substanzen der durch Elektronenstoß angeregten Spektren von den Fluoreszenzspektren darauf hin, daß den K α -Banden in einzelnen Fällen auch Emissionen beigemischt sind, deren Anregung nicht der gewöhnlichen Vorstellung der Röntgenemission entspricht.

Die bei Quarz und Beryll durch verschiedene Anregung entstehenden Unterschiede (Tafel 7) entsprechen genau den Abweichungen, die zwischen den Spektren von kompaktem und aufgedampftem Silicium beobachtet wurden (Tafel 1), d. h. also, die Erhebungen bzw. Schultern sind in den Banden der Primäraufnahmen zu einer glatten Kurve abgetragen.

Es ist daher denkbar, daß diese Abweichungen ebenfalls auf Veränderungen der Valenzelektronenkonfiguration zurückzuführen sind, die allerdings nicht wie bei aufgedampftem Silicium mit Gitterstörungen, sondern wahrscheinlich mit besonderen Anregungsprozessen im Sinne von Parrat (2) zusammenhängen. Nach Parrat scheint nämlich außer der oft diskutierten Möglichkeit, daß an Stelle des gesamten unveränderten Valenzbandes nur ein einzelnes Elektron die durch die Anregung entstandene Störstelle in der K-Schale abschirmt, auch die Möglichkeit eine gewisse Wahrscheinlichkeit zu haben, daß mehrere Bandelektronen gemeinsam die Abschirmung bewirken. Dabei entsteht eine Umordnung des Valenzbandes, die sich auf das Röntgenspektrum in der Weise auswirkt, daß sich der eigentlichen Bande eine sehr breite Struktur überlagert, die im allgemeinen auf beiden

Seiten über die Bande hinausreicht.

Daß diese Prozesse bei der Primäranregung vermutlich von Bedeutung sind, geht daraus hervor, daß sich die Fluoreszenzspektren durch eine nur geringe Verbreiterung der Teilbanden A und C mit den Primärspektren genau zur Deckung bringen lassen.

Wahrscheinlich entstehen solche Veränderungen der Valenzelektronenkonfiguration nicht nur bei Primäranregungen, nur ist hierbei offenbar die Wahrscheinlichkeit für die Anregung der besonderen Elektronenzustände größer. Im Prinzip hat man auch in den Fluoreszenzspektren mit einer Veränderung der Banden in der Weise zu rechnen, daß die Strukturen verflacht und verschmiert sind. Wie weit es zutrifft, läßt sich allerdings nicht sagen.

Bei der Emission des langwelligen "Satelliten" bei allen Oxyden (Tafel 5) handelt es sich mit Sicherheit um andere Prozesse als die eben erwähnten, da der Satellit vollständig von der Bande getrennt ist. KERN (5) schreibt aus der Kenntnis der Quarz-K_B-Bande sein Entstehen einer Excitonbildung zu, der Möglichkeit also, daß nur ein Elektron die Störungen in der K-Schale abschirmt.

Da in allen Oxyden der Abstand des Satelliten vom Maximum der Bande gleich ist und da auch die Intensitäten und Breiten der Satelliten untereinander übereinstimmen, also unabhängig von Einzelheiten des Valenzbandes sind, wird diese Erklärung hier bestätigt. Bedenklich dabei ist nur, worauf ebenfalls KERN hingewiesen hat, daß der Satellit in der K-Emission von Quarz eine größere Intensität besitzt als in der L-Emission, während allgemein die s-Symmetrie für die Excitonzustände als wahrscheinlicher gilt.

Die kurzwelligen Schwänze, die in allen Banden auftreten, werden von den meisten Autoren durch Doppelionisation erklärt. Es ist wahrscheinlich, daß auch der breite Ausläufer auf der kurzwelligen Seite der Linie im Spektrum von Na_2SiF_6

darauf zurückzuführen ist. Jedenfalls sind sowohl die Energielage als auch die Intensität des Ausläufers relativ zu der der Hauptlinie nicht im Widerspruch mit dieser Annahme.

Anders verhält es sich mit der Linie im oberen Teil der Bande von $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$. Ihre Intensität ist für die Annahme, daß die Linie durch Doppelionisationszustände entstehen sollte, viel zu groß. In diesem Fall wird nach theoretischen Rechnungen das Intensitätsverhältnis von Satellit zur Mutterlinie auf höchstens 1 : 30 geschätzt.

Die Linie entsteht aber auch nicht aus Umordnungszuständen, da man hierbei nicht mit der Emission einer Linie, vielmehr der einer breiten Bande, die sich über den ganzen Energiebereich des eigentlichen Spektrums erstreckt, rechnen muß. Da aus der Lage der Linie auch Excitonenübergänge als Ursache für ihr Erscheinen ausgeschlossen werden können, wie gleich näher erläutert wird, ist anzunehmen, daß die der Hauptbande vorgeschobene Erhebung wirklich einen Teil des Valenzbandes von $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ darstellt.

Wenn die Ladungsstörung, wie sie durch eine ionisierte K-Schale gegeben ist, allein durch ein einzelnes Valenzelektron abgeschirmt wird, entsteht bekanntlich ein Excitonzustand. Die Bindungsenergie ist größer als die der übrigen Valenzelektronen, d.h. der Zustand liegt unterhalb des Valenzbandes. Nach FRIEDEL (28) erfolgt die Wechselwirkung eines Excitons mit der ionisierten K-Schale vorwiegend über das Valenzband, indem ein Elektron aus dem Band einem gewöhnlichen Röntgenübergang in die K-Schale folgt und gleichzeitig das Excitonelektron in den oberen Bandrand gehoben wird.

Das setzt voraus, daß dieser Rand wie bei Metallen freie Zustände enthält. Diese Voraussetzung ist bei Silicium nicht erfüllt; wenn daher Excitonenübergänge überhaupt zur Emission beitragen, müssen die Teilchen unmittelbar in die K-Schale übergehen. Dabei sollte dann eine nur durch die Übergangswahrscheinlichkeit verbreiterte Linie emittiert werden, die im Anschluß an den unteren Emissionsbandrand erscheint.

Es wurde bereits dargelegt, daß der B-Satellit der Siliciumoxyde vermutlich derartigen Übergängen entspricht. Es ist außerdem denkbar, daß die intensive linienhafte Struktur im unteren Teil des Bandes von Li_2Si und Li_4Si auf diese Excitonenbildung zurückzuführen ist.

VII. Zusammenfassung

In der vorliegenden Untersuchung wurden die $K\alpha$ - und $K\beta$ -Linien von Silicium nach der Fluoreszenzmethode untersucht. Dazu wurde eine Fluoreszenzstrahlröhre entwickelt, die durch eine Kegelanode und eine ringförmige Kathode charakterisiert ist. Die Röhre ist lichtstärker als die früheren Modelle. trotzdem der Sekundärstrahler außerhalb des Entladungsraumes angebracht ist, was im Hinblick auf die Schonung der Substanzen einen großen Vorteil bedeutet. Die Röhre ist bis 2kW belastbar; die Belichtungszeit für das Si $K\alpha$ -Dublett beträgt etwa 20 Minuten, für die $K\beta$ -Bande 15 Stunden.

In den untersuchten Metallverbindungen des Siliciums ist das Dublett gegenüber dem des elementaren Siliciums unverschoben bei $\text{CaSi}_2, \text{CaSi}; \text{Li}_2\text{Si}$ und Li_4Si ; bei Mg_2Si und Ca_2Si ergibt sich eine Verschiebung um 0,26 X bzw. 0,46 X nach längeren Wellen. Daraus folgt, dass in den erst genannten Substanzen der Ladungszustand des Siliciums der gleiche ist wie der beim Element, d.h. dass es sich hier um eine legierungsartige Bindung handelt. Für Ca_2Si und Mg_2Si folgt eine negative Ladung des Siliciums. Man hat diese beiden Verbindungen also als Silicide mit mehr oder weniger salzartiger Bindung zwischen den Si- und Metall- Atomen zu betrachten.

Bei SiC beträgt die Verschiebung gegenüber dem Elementdublett + 0,27 eV. Die Lage des Dubletts bestätigt die allgemein angenommene Vorstellung, dass Silicium in dieser Substanz leicht positiv geladen ist, aber im wesentlichen homöopolar an Kohlenstoff gebunden ist. Eine etwas kleinere Verschiebung in der gleichen Richtung wurde bei $(\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_6$ beobachtet, in Übereinstimmung mit der Tatsache, dass jedes Si-Atom an zwei Si-Atome und an zwei C-Atome gebunden ist.

Die Lage der $K\alpha$ -Linien der Silikatgruppe wird im wesentlichen durch den relativ großen Elektronegativitätswert von Sauerstoff bestimmt. Zwischen den einzelnen Silikaten sind kleine aber systematische Verschiebungen vorhanden, die aus der Struktur der Substanzen gedeutet werden konnten.

Zum ersten Mal konnten mit Hilfe des Si $K\alpha$ -Dublett die beiden niederen Oxyde Si_2O und Si_2O_3 einwandfrei identifiziert werden. Die Lage der Linien ist in Einklang mit der Vorstellung, dass in Si_2O jedes Si-Atom von drei Si-Atomen und einem O-Atom, in Si_2O_3 jedes Si-Atom von einem Si-Atom und drei O-Atomen umgeben ist.

Bei Na_2SiF_6 wurde die stärkste Dublettverschiebung nach kurzen Wellen beobachtet; sie ist auf die große Elektronenaffinität der das Si-Atom umgebenden Fluor-Atome zurückzuführen.

Die Diskussion der $K\beta$ -Banden im Hinblick auf die Vorstellung, dass es sich bei ihnen um weitgehend direkte Abbilder der Valenzelektronen-Niveaus handle, ergab folgendes:

Die in ihrer Struktur ähnlichen Banden von Si und SiC sind in wesentlichen Zügen mit den theoretisch berechneten Energiebändern in Einklang. Sie umfassen einen Energiebereich von etwa 12 eV; die Struktur ist mehrfach charakteristisch gegliedert, der Schwerpunkt liegt im oberen Teil der Bande, an den sich eine relativ steile Emissionskante anschließt.

Die $K\beta$ -Spektren der kovalent gebundenen Molekulkristalle $SiBr_4$ und $(Si(C_6H_5)_2)_6$ konnten ähnlich wie die Bande des freien Elements in mehrere Teilbanden aufgegliedert werden. Die durch die geringere Wechselwirkung zwischen den Molekülen bedingte schwächere Aufspaltung der Elektronenniveaus wird in der kleineren Gesamtbreite (7 eV) dieser Banden deutlich.

Bei Na_2SiF_6 , bei dem das Silicium nach den Ergebnissen der Untersuchung der $K\alpha$ -Linien von allen untersuchten Substanzen am meisten ionogen gebunden ist, hat die $K\beta$ -Emission weitgehend Liniencharakter. Das Spektrum besteht aus einer einzigen Linie, die wahrscheinlich durch Elektronenübergänge aus abgeschlossenen Fluorschalen in das Si K-Niveau entsteht.

Die $K\beta$ -Emission von SiO_2 und den Silikaten, in denen Silicium zu gleichen Teilen homöopolar und ionogen gebunden ist, ist ebenfalls durch eine relativ schmale Linie gekennzeichnet. Doch erscheint hier zusätzlich auf beiden Seiten der Linie

zwei flache, breite Schultern, wie sie, etwas stärker ausgeprägt, für kovalent gebundenes Silicium - Si und SiC - charakteristisch sind. Bei Si_2O_3 erhebt sich die kurzwellige Schulter zu einem zweiten Maximum, das mit dem Hauptmaximum von reinem Silicium zusammenfällt. Man darf wohl annehmen, dass diese Beobachtung darauf zurückzuführen ist, daß hier der homöopolare Bindungsanteil durch eine Si-Si-Bindung pro emittierendes Atom vergrößert ist.

Bei den Silicium-Metallverbindungen wird die Bande in dem Maße schmaler, in dem die K α -Linien nach längeren Wellen verschoben werden, d.h. in dem Maße, in dem der Salzcharakter zunimmt. Bei Ca_2Si besteht das Spektrum praktisch nur mehr aus einer schmalen Linie, die wie bei Na_2SiF_6 auf eine starke ionogene Bindung der Si-Atome hinweist. Auch bei Mg_2Si ist das Spektrum verhältnismäßig schmal. Die Bande ist indes stark gegliedert, sodass man hier vermutlich mit einem größeren Anteil an homöopolarer Bindung zu rechnen hat.

Bei der Diskussion der wenig gegliederten Absorptionsbanden ist in erster Linie die relative Lage zu den K β -Banden zu berücksichtigen.

Bei Si und SiC beträgt der Abstand zwischen Absorptionskantenfußpunkt und dem oberen Ende der Emissionsbande 0,1 bzw. 1,2 eV. Tatsächlich ist die Energielücke zwischen Valenz- und Leitungsband, wie man aus einer Reihe anderer Beobachtungen weiß, wesentlich größer, nämlich 1,1 eV bzw. 2,5 eV. Diese Diskrepanz wird aus den theoretischen Bandkurven gedeutet.

Die tiefsten nicht besetzten Energiezustände sind bei Na_2SiF_6 von den Valenzelektronenzuständen durch eine sehr große Energiezone getrennt. Ihre Breite beträgt nach dem Abstand der Absorptions- und Emissionsbande mehr als 13 eV.

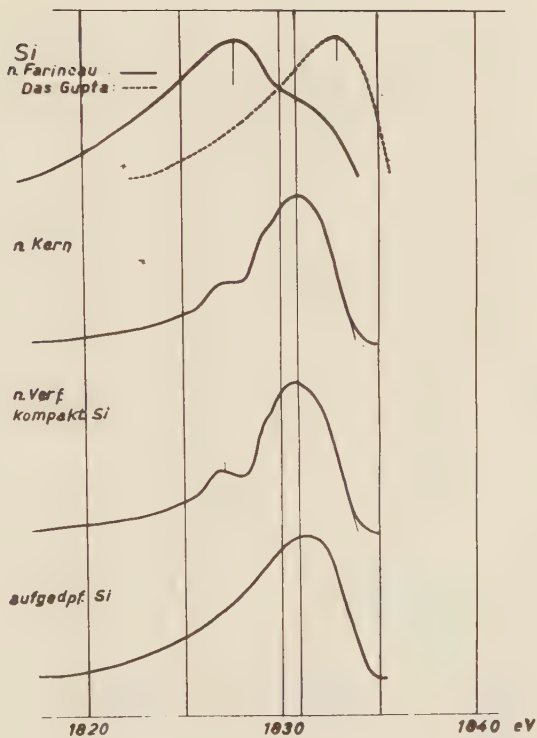
Bei Quarz und den übrigen Oxyden ist der Abstand mit 6 eV entsprechend der geringeren Bindungsenergie dieser Substanzen kleiner als bei Na_2SiF_6 . Diese Energielücke führt zu den bekannten Isolatoreigenschaften von Quarz.

Nach der röntgenspektroskopischen Untersuchung fällt bei CaSi_2 der obere Bandrand des Valenzbandes mit dem unteren Leitungs-

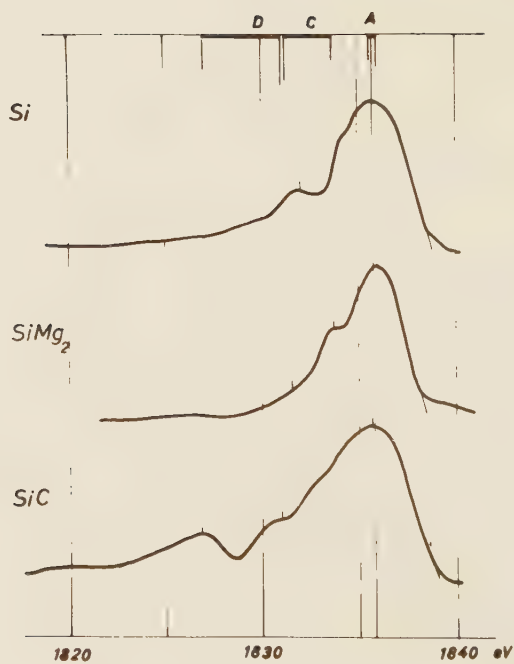
bandrand wie bei Metallen zusammen; ebenso bei Mg_2Si ; bei Ca_2Si findet man eine 1 eV breite Energielücke. Leitfähigkeitsmessungen haben dagegen für die Breite der verbotenen Zone 0,9 eV bei Mg_2Si und 1,9 eV bei Ca_2Si ergeben. Diese Unterschiede sind wahrscheinlich wie bei Si und SiC auf den "unebenen Verlauf" der Elektronenbänder zurückzuführen. - Wenn diese Deutung richtig ist, so folgt daraus, dass es grundsätzlich unmöglich ist, die Breite der Energielücke röntgenspektroskopisch zu bestimmen.

Die Diskussion aller untersuchten KB-Banden ergab, dass das Vorliegen von Umordnungszuständen hier nicht sehr wahrscheinlich ist. Jedenfalls wurden breite Emissionsstrukturen innerhalb der Banden, die im Sinne der PARRAT'schen Vorstellungen zu deuten wären, nicht beobachtet. Eine durch Excitonbildung hervorgerufene Emission von linienhaftem Charakter dürfte dagegen für einige Spektren größere Bedeutung haben, so zum Beispiel die Linienstruktur, die in den Aufnahmen der Si-Si Phasen am unteren Bandrand erscheinen. Fraglich ist, ob auch der langwellige Satellit, der bei allen Oxyden, allerdings in größerem Abstand von der Bande beobachtet wurde auf Exciton-zustände zurückzuführen ist.

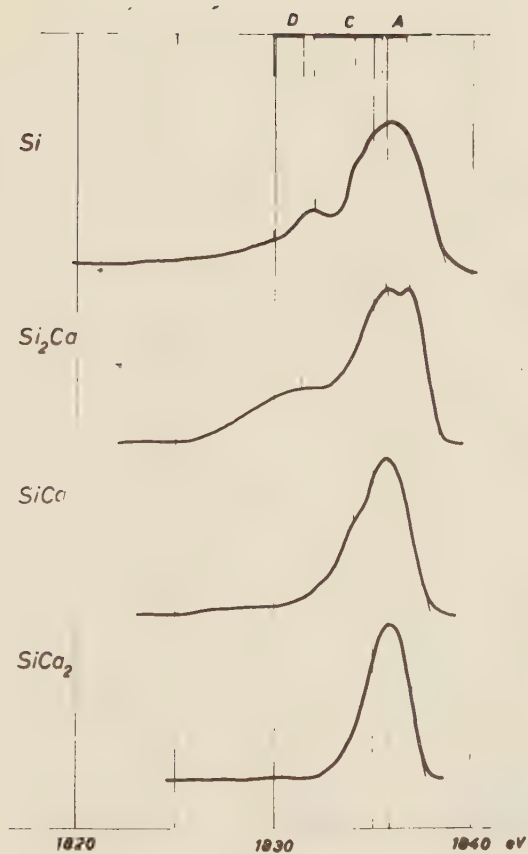
- (1) Skinner, H.W.B.: Rep. Progr. Phys. 5, 257 (1939)
- (2) Parrat, L.G.: Rev. Mod. Phys. 31, 616 (1959)
- (3) Faessler, A. u. M. Göhring: Naturwiss. 39, 169 (1952)
- (4) Faessler, A. u. P. Mecke: Z. f. Elektrochem. 64, 587 (1960)
- (5) Kern, B.: Z. f. Phys. 159, 178 (1960)
- (6) Wiberg, E. u. W. Simmler: Z. anorg. allg. Chem. 283, 401 (1956)
- (7) Cremer, E., Kraus, T. u. E. Ritter: Z. Elektrochem. 62, 939 (1958)
- (8) Alexander, E. u. A. Faessler: Z. f. Phys. 68, 260 (1931)
- (9) Hinterberger, L.: Z. f. Naturf. 6a, 459 (1951)
- (10) Blochin, M. A.: Phys. d. Röntgenstr. Verlag Techn. Berlin
- (11) Sanner, V. H.: Diss. Uppsala 1941
- (12) Krämer, H.: Dipl. Arb. München 1958
- (13) Böhm, H.: Z. f. Metallk. 50, 44 (1959)
- (14) Denk, H.: Diss. München 1959
- (15) Bearden, J. u. C. H. Shaw: Phys. Rev. 48, 18 (1935)
- (16) Sandström, A.: Handbuch d. Phys. Bd. XXX Berlin 1957
- (17) Johanson, N. G.: Diss. Lund 1939
- (18) Klemm, W. u. M. Struck: Z. anorg. Chem. 278, 117 (1955)
- (19) Welker, H.: Ergebn. d. exakt. Naturw. Springer 1956
- (20) Richtmyer, F. K.: Phys. Rev. 38, 1802 (1931)
- (21) Farineau, J.: Ann. Phys. Paris 10, 20 (1939)
- (22) Das Gupta, k.: Indian J. Phys. 20, 226 (1946)
- (23) Barrère, M. G.: Comptes rend. 240, 1907 (1955)
- (24) Herman, F.: Physica 20 (1954)
- (25) Kobayasi, S.: J. Phys. Soc. Japan 13, 263 (1958)
- (26) Mullaney, J. M.: Phys. Rev. 66, 226 (1944)
- (27) Skinner, H. W. B. u. H. M. O' Bryan: Proc. Roy. Soc. 176, 229 (1940)
- (28) Friedel, J.: Phil. Mag. 43, 153 u. 1115 (1952)



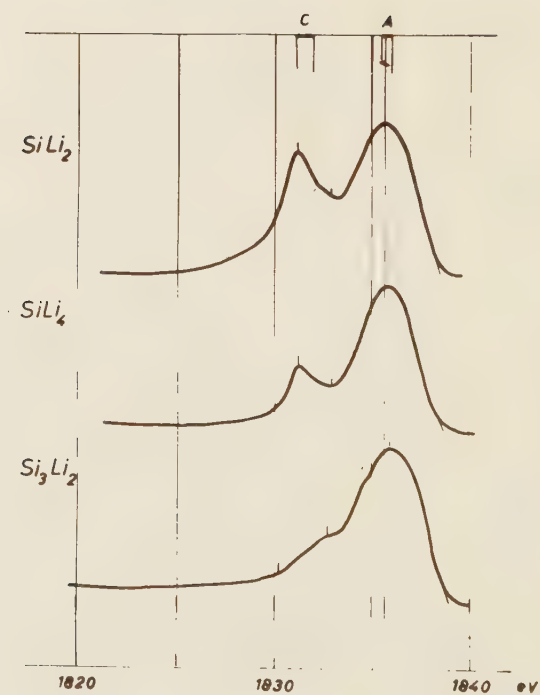
Tafel 1. Photometerkurven der KB-Bande von Silicium nach Farineau, Das Gupta, Kern und Verf.



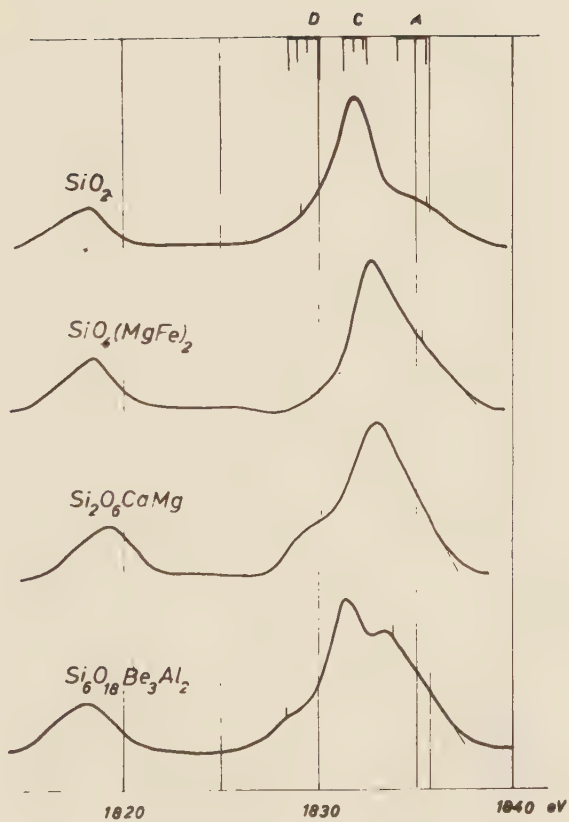
Tafel 2. Photometerkurven der KB-Bande von Silicium, Magnesiumsilicid und Karborund.



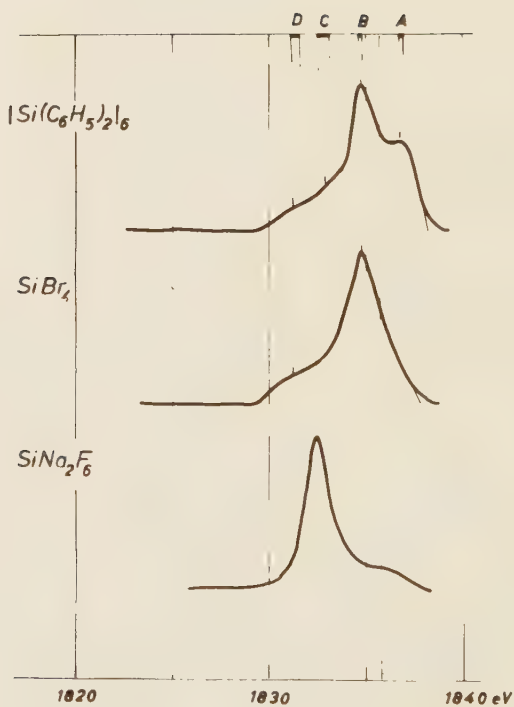
Tafel 3. Photometerkurven der KB-Bande von Silicium; Si₂Ca; SiCa und SiCa₂.



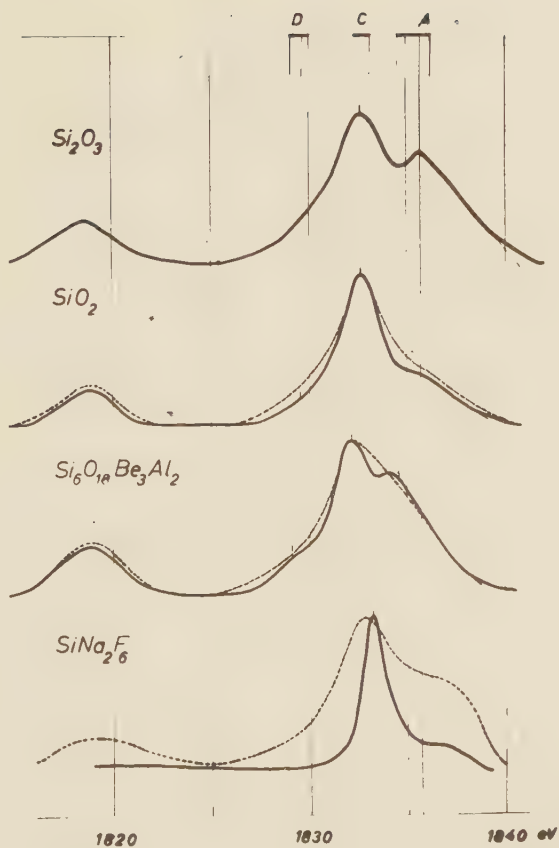
Tafel 4. Photometerkurven der KB-Bande von SiLi_2 ; SiLi_4 und Si_3Li_2 .



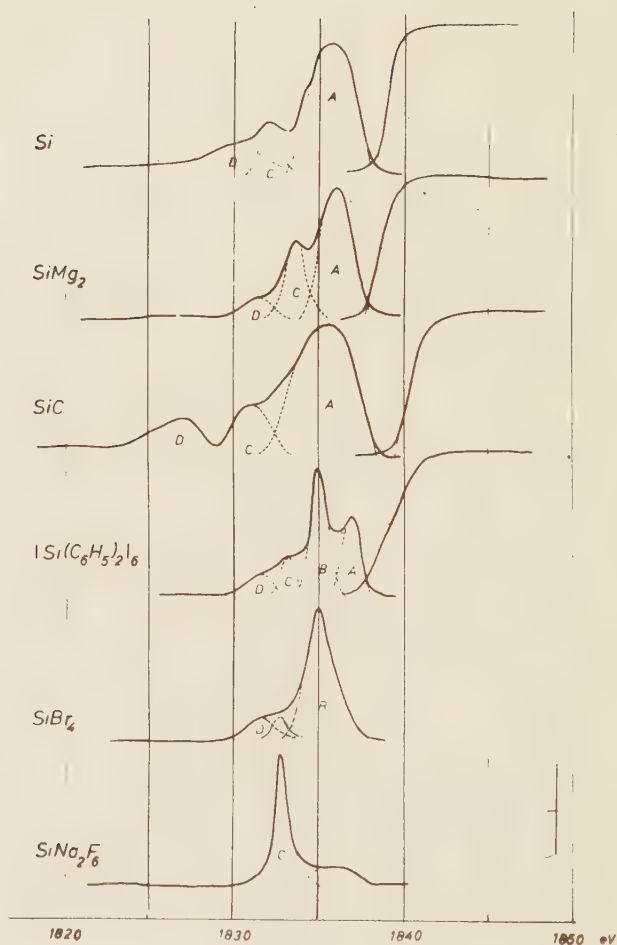
Tafel 5. Photometerkurven der KB-Bande von Quarz, Olivin, Diopsid und Beryll.



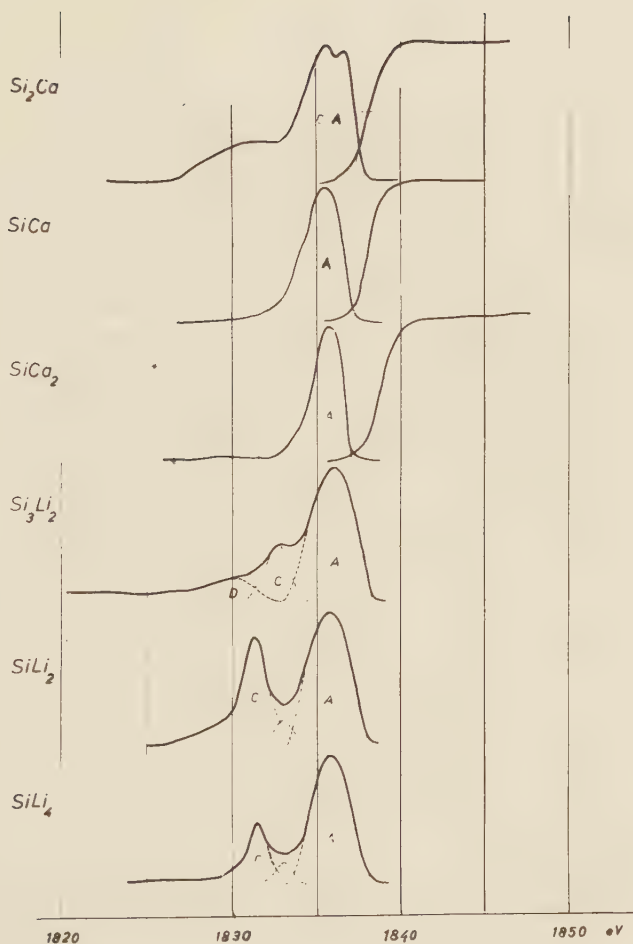
Tafel 6. Photometerkurven der KB-Bande von Dodekaphenylcyclohexasilan, Siliciumtetrabromid und Siliciumhexafluorid.



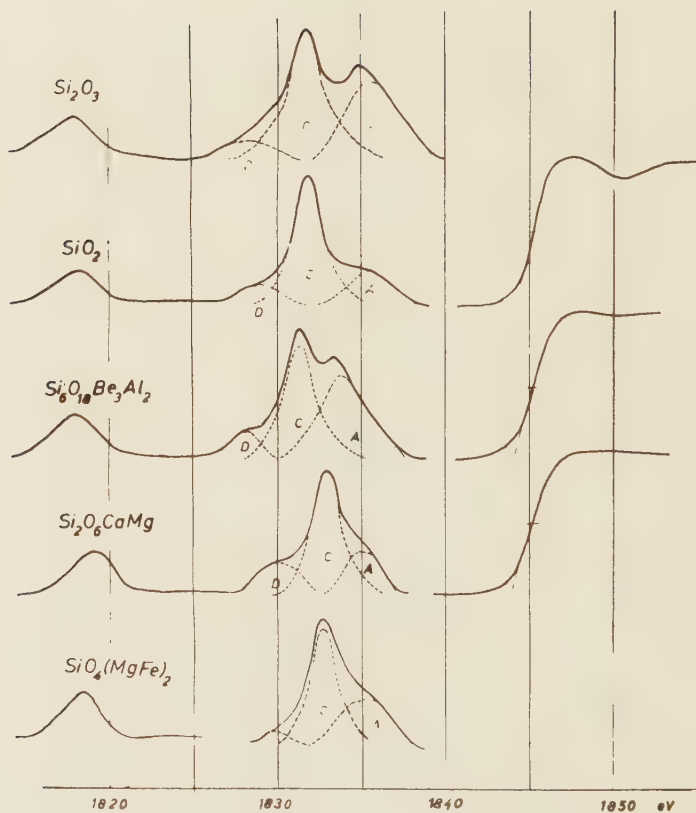
Tafel 7. Photometerkurven von Si_2O_3 , Quarz, Beryll und Siliciumhexafluorid. Ausgezogene Kurve: Bei Fluoreszenzanregung; gestrichelte Kurve: Bei Kathodenstrahlenanregung.



Tafel 8. Intensitätskurven der KE-Bande und Absorptionskanten von Silicium, Magnesiumsilicid, Karborund, Dodekaphenylcyclohexafluorid, Siliciumtetrabromid und Siliciumhexafluorid.



Tafel 9. Intensitätskurven der K β -Bande und Absorptionskanten von Calcium-Silicium- und Lithium-Silicium-Phasen.



Tafel 10. Intensitätskurven der KB-Bande und Absorptionskanten von Siliciumsesquioxid, Quarz, Beryll, Dioxyd und Olivin.

Herrn Professor Dr. A. Faessler bin ich für die Anregung dieser Arbeit sowie für viele Hinweise und wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

Ich danke auch Herrn Professor Dr. E. Wiberg, dem Leiter des Chemischen Instituts der Universität München, für die Bereitstellung von Institutsmitteln bei der Herstellung und Analyse von zahlreichen, in dieser Arbeit untersuchten Substanzen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulde ich Dank für Sachbeihilfe und finanzielle Unterstützung.

Lebenslauf

Am 14. März 1935 wurde ich in Ulm/Donau als Sohn des Kaufmanns Adalbert Krämer und seiner Ehefrau Elisabeth, geb. Baumann, geboren. Nach dem Besuch der Volksschule in den Jahren 1941 bis 1945 trat ich im Herbst 1945 in das Realgymnasium Ochsenhausen (Württ.) ein. Nach der Untertertia wechselte ich in das Spohn-Realgymnasium in Ravensburg, wo ich im Frühjahr 1954 das Abitur machte.

Im Sommersemester 1954 begann ich an der Universität in Freiburg i. Br. das Studium der Physik, Chemie und Mathematik. Nach dem Vordiplom im Sommer 1956 nahm ich an einem vierteljährlichen wissenschaftlichen Kursus in London teil. Danach setzte ich mein Studium am I. Physikalischen Institut der Universität München fort. Im Sommer 1958 legte ich die Diplomphysiker-Hauptprüfung ab. Seither arbeite ich an meiner hier vorliegenden Doktorarbeit.

